

GIÁO TRÌNH NHẬP MÔN HÓA LƯỢNG TỬ

Lâm Ngọc Thiên
Lê Kim Long

NXB ĐHQG Hà Nội

Chương 1. Cơ sở của cơ học lượng tử rút gọn

Lâm Ngọc Thiêm
Lê Kim Long

Giáo trình nhập môn hóa lượng tử.

NXB Đại học quốc gia Hà Nội 2004.

Tr 5-39.

Từ khoá: Cơ học lượng tử, lượng tử, lượng tử rút gọn.

Tài liệu trong Thư viện điện tử ĐH Khoa học Tự nhiên có thể được sử dụng cho mục đích học tập và nghiên cứu cá nhân. Nghiêm cấm mọi hình thức sao chép, in ấn phục vụ các mục đích khác nếu không được sự chấp thuận của nhà xuất bản và tác giả.

Mục lục

Chương 1 Cơ sở của cơ học lượng tử rút gọn.....	2
1.1 Lí thuyết tóm lược	2
1.1.1 Định nghĩa toán tử.....	2
1.1.2 Toán tử tuyến tính	2
1.1.3 Phương trình hàm riêng và trị riêng	2
1.1.4 Hệ hàm trực chuẩn	3
1.1.5 Hệ hàm đầy đủ	3
1.1.6 Toán tử Hermite	3
1.1.7 Hệ tiên đề	4
1.1.8 Điều kiện để hai đại lượng vật lí có giá trị đồng thời xác định ở cùng một trạng thái.....	5
1.1.9 Một số biểu thức cần ghi nhớ.....	6
1.2 Bài tập áp dụng.....	7
1.3 Bài tập chưa có lời giải.....	40



Chương 1

Cơ sở của cơ học lượng tử rút gọn

1.1 Lí thuyết tóm lược

Lí thuyết cơ học lượng tử (CHLT) xuất hiện vào nửa đầu của thế kỉ XX đã làm thay đổi cơ bản quan niệm về thế giới vi mô và có tác động không nhỏ đến nhiều ngành khoa học kĩ thuật hiện đại, trong đó có hoá học.

CHLT được xây dựng bằng một hệ các tiên đề dựa trên một loạt các công cụ toán, trong số đó toán tử giữ một vị trí quan trọng.

1.1.1 Định nghĩa toán tử

Một phép tính nào đó cần thực hiện lên một hàm này để cho một hàm khác được gọi là toán tử. Gọi \hat{A} là toán tử tác dụng lên hàm $f(x)$ cho hàm $g(x)$ ta viết: $\hat{A}f(x) = g(x)$

Trong số các thuộc tính của toán tử thì tích của hai toán tử là quan trọng nhất:

$[\hat{A}, \hat{B}] = 0$, tức là $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$; \hat{A} và \hat{B} giao hoán với nhau.

$[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$, tức là $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$; \hat{A} và \hat{B} không giao hoán với nhau.

1.1.2 Toán tử tuyến tính

Toán tử \hat{A} là tuyến tính nếu chúng thoả mãn các điều kiện:

$$\hat{A}(cf) = c\hat{A}f$$

$$\hat{A}(f_1 + f_2) = \hat{A}f_1 + \hat{A}f_2$$

hoặc

$$\hat{A}(c_1f_1 + c_2f_2) = c_1\hat{A}f_1 + c_2\hat{A}f_2$$

1.1.3 Phương trình hàm riêng và trị riêng

Phương trình dạng: $\hat{A}f = af$ gọi là phương trình hàm riêng, trị riêng.

ở đây: f là hàm riêng của toán tử \hat{A} .

a là trị riêng.

– Nếu ứng với mỗi trị riêng ta có một hàm riêng xác định thì phổ trị riêng thu được không bị suy biến.

$$\hat{A}_1f_1 = a_1f_1$$

$$\hat{A}_2 f_2 = a_2 f_2$$

.....

$$\hat{A}_n f_n = a_n f_n$$

– Nếu tồn tại một dãy các hàm riêng khác nhau cùng ứng với một trị riêng a thì ta nói phổ trị riêng thu được bị suy biến.

$$\hat{A} f_1 = a f_1$$

$$\hat{A} f_2 = a f_2$$

.....

$$\hat{A} f_n = a f_n$$

1.1.4 Hệ hàm trực chuẩn

Hệ hàm trực giao và chuẩn hoá kết hợp với nhau và được biểu diễn dưới dạng hệ hàm trực chuẩn:

$$\langle f_i | f_j \rangle = \int f_i^* f_j d\tau = \delta_{ij} \quad (\text{đenta Kronecker})$$

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{khi } i \neq j \\ 1 & \text{khi } i = j \end{cases} \quad \begin{array}{l} \text{hệ trực giao} \\ \text{hệ chuẩn hoá} \end{array}$$

1.1.5 Hệ hàm đầy đủ

Hệ hàm $f_1(x), f_2(x) \dots f_n(x)$ được gọi là hệ hàm đầy đủ nếu một hàm bất kì $\psi(x)$ có thể khai triển thành chuỗi tuyến tính của các hàm trên, nghĩa là:

$$\psi(x) = c_1 f_1(x) + c_2 f_2(x) + \dots + c_n f_n(x) = \sum_{i=1}^n c_i f_i(x)$$

c_i - hệ số khai triển;

f_i - hệ hàm cơ sở.

1.1.6 Toán tử Hermite

Toán tử \hat{A} được gọi là toán tử Hermite hay toán tử liên hợp nếu chúng thoả mãn điều kiện:

$$\langle g | \hat{A} f \rangle = \langle \hat{A} g | f \rangle$$

$$\text{hay} \quad \int g^* \hat{A} f d\tau = \int \hat{A}^* g^* f d\tau$$

Toán tử tuyến tính Hermite có 2 thuộc tính quan trọng là:

– Tất cả các trị riêng của toán tử Hermite đều là những số thực.

– Những hàm riêng của toán tử Hermite tương ứng với những trị riêng khác nhau lập thành một hệ hàm trực giao

$$\langle f_i | f_j \rangle = \int f_i^* f_j d\tau = 0$$

1.1.7 Hệ tiên đề

– Tiên đề 1. Hàm sóng

Mỗi trạng thái của một hệ lượng tử đều được đặc trưng đầy đủ bằng một hàm xác định $\psi(q,t)$, nói chung là hàm phức. Hàm $\psi(q,t)$ gọi là hàm sóng hay hàm trạng thái của hệ.

Từ hàm $\psi(q,t)$ ta nhận thấy:

- Hàm sóng nói chung là hàm phức, đơn trị, hữu hạn, liên tục, khả vi
- Mọi thông tin cần thiết về hệ đều suy ra từ hàm này.
- $|\psi(q,t)|^2 = |\psi \psi^*|$ chỉ mật độ xác suất của hệ vi hạt tại tọa độ q và thời điểm t . Vậy xác suất tìm thấy hạt là:

$$d\omega = |\psi(q,t)|^2 d\tau ;$$

$$d\tau = dv = dx dy dz$$

- Điều kiện chuẩn hoá của hàm $\psi(q,t)$:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 d\tau = 1$$

- Hàm sóng $\psi(q,t)$ thoả mãn nguyên lí chồng chất trạng thái, hay hàm này lập thành một tổ hợp tuyến tính:

$$\psi = c_1 f_1 + c_2 f_2 + c_3 f_3 + \dots + c_n f_n = \sum_{i=1}^n c_i f_i$$

– Tiên đề 2. Toán tử

Trong cơ học lượng tử, ứng với mỗi đại lượng vật lí là một toán tử tuyến tính Hermite.

Liệt kê một số toán tử quan trọng thường hay sử dụng

Đại lượng	Toán tử tương ứng
Tọa độ x, y, z	$\hat{x} = x; \hat{y} = y; \hat{z} = z$
Động lượng thành phần p_x, p_y, p_z $p = p_x + p_y + p_z$	$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}; \hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}; \hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$ $\hat{p} = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} \right) = -i\hbar \nabla$ $\hat{p}^2 = -\hbar^2 \nabla^2$ $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ Toán tử Laplace
Momen động lượng thành phần M_x, M_y, M_z Momen động lượng M	$\hat{M}_x = -i\hbar (y\hat{p}_z - z\hat{p}_y)$ $\hat{M}_y = -i\hbar (z\hat{p}_x - x\hat{p}_z)$ $\hat{M}_z = -i\hbar (x\hat{p}_y - y\hat{p}_x)$ $\hat{M}^2 = \hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 + \hat{M}_z^2$
Thế năng $U(x, y, z)$	$\hat{U} = U$

Động năng $T = \frac{p^2}{2m}$	$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$
Năng lượng $E = T + U$	$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U$

Toán tử spin thành phần và spin bình phương:

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \hat{S}_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}; \hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 = \frac{3\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

– **Tiên đề 3.** Phương trình Schrödinger

Trong cơ học lượng tử, sự biến đổi trạng thái của hệ vi mô theo tọa độ được xác định bởi phương trình:

$$\hat{H}\psi(q) = E\psi(q)$$

$\psi(q)$ - hàm sóng chỉ phụ thuộc tọa độ gọi là hàm sóng ở trạng thái dừng.

Phương trình Schrödinger là phương trình vi phân tuyến tính thuần nhất nên các nghiệm độc lập f_1, f_2, \dots cũng lập thành một nghiệm chung dưới dạng tổ hợp tuyến tính:

$$\psi = c_1 f_1 + c_2 f_2 + \dots + c_n f_n$$

Nếu ψ đã chuẩn hoá thì:

$$|c_1|^2 + |c_2|^2 + \dots + |c_n|^2 = \sum_{i=1}^n |c_i|^2 = 1$$

– **Tiên đề 4.** Trị riêng và trị trung bình

Những giá trị đo lường một đại lượng vật lý A chỉ có thể là phổ các trị riêng a_n của toán tử tuyến tính Hermite \hat{A} tương ứng theo phương trình trị riêng ở thời điểm t .

$$\hat{A}\psi_n = a_n\psi_n$$

Nếu hàm ψ_n không trùng với bất kỳ hàm riêng nào thì đại lượng vật lý A vẫn có thể nhận một trong những giá trị $a_1, a_2, a_3, \dots, a_n$. Trong trường hợp này, đại lượng A không xác định, nó chỉ có thể xác định bằng trị trung bình \bar{a} theo hệ thức:

$$\bar{a} = \langle a \rangle = \frac{\langle \psi_n | \hat{A} \psi_n \rangle}{\langle \psi_n | \psi_n \rangle} = \frac{\int \psi_n^* \hat{A} \psi_n d\tau}{\int \psi_n^* \psi_n d\tau}$$

1.1.8 Điều kiện để hai đại lượng vật lý có giá trị đồng thời xác định ở cùng một trạng thái

Điều kiện cần và đủ để hai đại lượng vật lý có giá trị xác định đồng thời ở cùng một trạng thái là những toán tử của chúng phải giao hoán.

Nguyên lý bất định Heisenberg là một ví dụ về động lượng liên hợp chính tắc với tọa độ không đồng thời xác định.

$$\hat{x} \hat{p}_x - \hat{p}_x \hat{x} = i\hbar$$

$$\hat{y} \hat{p}_y - \hat{p}_y \hat{y} = i\hbar$$

$$\hat{z} \hat{p}_z - \hat{p}_z \hat{z} = i\hbar$$

Một số hệ thức giao hoán thường gặp:

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

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

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

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

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

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

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

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

Một số biểu thức giao hoán tử hay sử dụng:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A} \hat{B} - \hat{B} \hat{A} = 0$$

$$[\hat{A}, \hat{B} + \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{C}]$$

$$[\hat{A} + \hat{B}, \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{B}, \hat{C}]$$

$$[\hat{A}, \hat{B} \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}] \hat{C} + \hat{B} [\hat{A}, \hat{C}]$$

$$[\hat{A} \hat{B}, \hat{C}] = \hat{A} [\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}] \hat{B}$$

1.1.9 Một số biểu thức cần ghi nhớ

- Định luật Planck về sự lượng tử hoá năng lượng dòng photon.

$$E_n = nh\nu; \quad \text{với } n = 1, 2, 3, \dots$$

- Hiệu ứng quang điện:

$$h\nu = h\nu_0 + \frac{1}{2} m\nu^2$$

trong đó: ν - tần số ánh sáng tới;

ν_0 - tần số ngưỡng quang điện.

- Hiệu ứng Compton:

$$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0 = \frac{h}{mc} (1 - \cos\theta) = 2 \frac{h}{mc} \sin^2 \frac{\theta}{2},$$

trong đó: λ_0 - bước sóng tới ban đầu;

λ - bước sóng khuếch tán;

$\Delta\lambda$ - độ tăng bước sóng λ của photon khuếch tán.

- Hệ thức de Broglie với lưỡng tính sóng - hạt của photon:

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

Khi mở rộng cho bất kì hệ vi hạt nào:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p}$$

- Nếu electron chuyển động trong một điện trường với hiệu điện thế là U von thì:

$$\lambda = \frac{h}{(2mqU)^{1/2}}$$

với: m - khối lượng hạt;

q - điện tích hạt;

$h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s là hằng số Planck.

- Hệ thức bất định Heisenberg:

$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar$$

hay: $\Delta x \Delta v_x \geq \frac{\hbar}{m}$

với: $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,05 \cdot 10^{-34}$ J.s là hằng số Planck rút gọn;

Δx - độ bất định về tọa độ theo phương x;

Δp_x - độ bất định về động lượng theo phương x;

Δv_x - độ bất định về vận tốc theo phương x.

• Sự áp dụng CHLT vào một số hệ lượng tử cụ thể sẽ được đề cập ở các chương tiếp theo.

1.2 Bài tập áp dụng

1. Thực hiện các phép tính sau đây:

a) $\hat{A}(2x)$, $\hat{A} = \frac{d^2}{dx^2}$

b) $\hat{A}(x^2)$, $\hat{A} = \frac{d^2}{dx^2} + 2\frac{d}{dx} + 3$

c) $\hat{A}(xy^3)$, $\hat{A} = \frac{d}{dy}$

d) $\hat{A}(e^{ikx})$, $\hat{A} = -i\hbar \frac{d}{dx}$

Trả lời

a) $\hat{A}(2x) = \frac{d^2}{dx^2}(2x) = \frac{d}{dx}(2) = 0$

- b) $\hat{A}(x^2) = \frac{d^2}{dx^2} x^2 + 2 \frac{d}{dx} x^2 + 3x^2$
 $= 2 + 4x + 3x^2$
- c) $\hat{A}(xy^3) = \frac{d}{dy}(xy^3) = 3xy^2$
- d) $\hat{A}(e^{ikx}) = -i\hbar \frac{d}{dx}(e^{ikx}) = -i^2 k\hbar e^{ikx} = k\hbar e^{ikx}$

2. Hỏi các toán tử cho dưới đây có phải là toán tử tuyến tính hay không?

- a) $\hat{A}f(x) = \sqrt{f(x)}$ mà $f(x) = c_1 f_1(x) + c_2 f_2(x)$
- b) $\hat{A}f(x) = x^2 \cdot f(x)$ mà $f(x) = c_1 f_1(x) + c_2 f_2(x)$
- c) $\hat{A}f(x) = [f(x)]^2$ mà $f(x) = c_1 f_1(x) + c_2 f_2(x)$

Trả lời

- a) $\hat{A}f(x) = (\sqrt{c_1 f_1(x) + c_2 f_2(x)}) \neq \sqrt{c_1 f_1(x)} + \sqrt{c_2 f_2(x)}$
 $\Rightarrow \hat{A}$ không phải là toán tử tuyến tính.
- b) $\hat{A}f(x) = x^2 (c_1 f_1(x) + c_2 f_2(x)) = x^2 c_1 f_1(x) + x^2 c_2 f_2(x)$
 $= x^2 (c_1 f_1(x) + c_2 f_2(x))$
 $\Rightarrow \hat{A}$ là toán tử tuyến tính.
- c) $\hat{A}f(x) = (c_1 f_1(x) + c_2 f_2(x))^2$
 $= (c_1^2 f_1^2(x) + c_2^2 f_2^2(x) + 2c_1 c_2 f_1(x) f_2(x))$
 $\neq c_1 f_1^2(x) + c_2 f_2^2(x)$
 $\Rightarrow \hat{A}$ là không phải là toán tử tuyến tính.

3. Chứng minh rằng $e^{\alpha x}$ là hàm riêng của toán tử $\frac{d^n}{dx^n}$. Trị riêng trong trường hợp này là bao nhiêu?

Trả lời

Ta thực hiện phép đạo hàm $\frac{d^n}{dx^n}$ đối với hàm $e^{\alpha x}$ sẽ có kết quả sau:

$$\frac{d^n}{dx^n} e^{\alpha x} = \alpha^n e^{\alpha x}$$

Vậy $e^{\alpha x}$ là hàm riêng của toán tử $\frac{d^n}{dx^n}$ và trị riêng là α^n .

4. Cho $f(x) = e^{ikx}$ là hàm riêng của toán tử \hat{p}_x . Hãy tìm trị riêng bằng bao nhiêu?

Trả lời

Thực hiện phép $\hat{p}_x f(x)$ ta có: $-i\hbar \frac{d}{dx}(e^{ikx}) = -i^2 k\hbar e^{ikx} = k\hbar e^{ikx}$

Trị riêng là $k\hbar$.

5. Cho toán tử $\hat{A} = \frac{d}{dx}$, $\hat{B} = x^2$ và $f(x)$. Hãy chứng minh:

a) $\hat{A}^2 f(x) \neq [\hat{A}f(x)]^2$

b) $\hat{A}\hat{B}f(x) \neq \hat{B}\hat{A}f(x)$

Trả lời

a) $\hat{A}^2 f(x) = \hat{A}[\hat{A}f(x)] = \frac{d}{dx} \left[\frac{d}{dx} f(x) \right] = \frac{d^2 f}{dx^2}$

$$[\hat{A}f(x)]^2 = \left[\frac{d}{dx} f(x) \right]^2 = \left(\frac{df}{dx} \right)^2 \neq \frac{d^2 f}{dx^2}$$

b) $\hat{A}\hat{B}f(x) = \frac{d}{dx}(x^2 f) = 2xf(x) + x^2 \frac{df}{dx}$

$$\hat{B}\hat{A}f(x) = x^2 \frac{d}{dx}(f) = x^2 \frac{df}{dx}$$

Như thế: $\hat{A}\hat{B}f(x) \neq \hat{B}\hat{A}f(x)$ hay \hat{A} & \hat{B} không giao hoán với nhau.

6. Hãy xác định hàm $g(x)$ thu được khi cho toán tử \hat{U} tác dụng lên hàm $f(x)$ trong các trường hợp dưới đây:

a) $\hat{u} = \hat{x}$; $f(x) = e^{-x^2}$

b) $\hat{u} = \frac{d}{dx}$; $f(x) = e^{-x^2}$

c) $\hat{u} = \hat{i}$ (toán tử nghịch đảo); $f(x) = x^2 - 3x + 5$

d) $\hat{u} = \hat{c}_4$ (toán tử quay quanh trục z một góc bằng 90°); $f(x, y, z)$

$$= xy - xz + yz$$

Trả lời

Theo định nghĩa về toán tử ta có: $\hat{u}f(x) = g(x)$

a) Nếu $\hat{u} = x$ và $f(x) = e^{-x^2}$ ta viết: $x \cdot e^{-x^2} = g(x)$

b) Nếu $\hat{u} = \frac{d}{dx}$; $f(x) = e^{-x^2}$ thì toán tử $g(x)$ có dạng:

$$\frac{d}{dx}(e^{-x^2}) = -2xe^{-x^2} = g(x)$$

c) Khi $\hat{u} = \hat{i}$ là toán tử nghịch đảo thì có nghĩa các trục tọa độ được chuyển từ x sang $-x$; y sang $-y$. Vậy:

$$\hat{i}(x^2 - 3x + 5) = x^2 + 3x + 5 = g(x)$$

d) Toán tử \hat{c}_4 quay quanh trục z theo một góc bằng 90° , có nghĩa là $x \rightarrow y$; $y \rightarrow -x$ và $z \rightarrow z$. Như vậy:

$$\hat{c}_4 f(x, y, z) = -yx - yz - xz = g(x).$$

7. Cho toán tử $\hat{x} = x$ và $\hat{u} = \frac{d}{dx}$, hãy xác định hàm sóng mới thu được khi thực hiện phép nhân toán tử cho các trường hợp sau:

a) $\hat{x} \hat{u}$; b) $\hat{u} \hat{x}$

Biết hàm $f(x) = e^{-x^2}$.

Trả lời

Chúng ta thực hiện phép nhân hai toán tử với nhau theo tính chất của chúng sẽ dẫn đến hàm số mới. Quả vậy.

$$\begin{aligned} \text{a) } \hat{x} \hat{u} f(x) &= x \frac{d}{dx} [f(x)] = x \frac{d}{dx} (e^{-x^2}) \\ &= x(-2x e^{-x^2}) = -2x^2 e^{-x^2} = g(x) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{b) } \hat{u} \hat{x} f(x) &= \frac{d}{dx} x[f(x)] = \frac{d}{dx} (x e^{-x^2}) \\ &= x \frac{d}{dx} (e^{-x^2}) + e^{-x^2} \frac{d}{dx} x \\ &= -2x^2 e^{-x^2} + e^{-x^2} \\ &= (1 - 2x^2) e^{-x^2} = g(x) \end{aligned}$$

8. Biết $f(x) = e^{-x^2/2}$ là hàm riêng của toán tử $\hat{h} = \left(x^2 - \frac{d^2}{dx^2} \right)$. Hãy xác định trị riêng khi thực hiện phép $\hat{h} f(x)$.

Trả lời

$$\hat{h} f(x) = \left(x^2 - \frac{d^2}{dx^2} \right) (e^{-x^2/2}) = x^2 \cdot e^{-x^2/2} - \frac{d}{dx} \left[\frac{d}{dx} (e^{-x^2/2}) \right]$$

Thực hiện phép lấy đạo hàm $\frac{d^2}{dx^2}$ ta có:

$$= x^2 \cdot e^{-x^2/2} - \frac{d}{dx} (-x \cdot e^{-x^2/2}) = x^2 \cdot e^{-x^2/2} + \frac{d}{dx} (x \cdot e^{-x^2/2})$$

$$= x^2 \cdot e^{-x^2/2} + e^{-x^2/2} - x \cdot x e^{-x^2/2}$$

hay:

$$= x^2 \cdot e^{-x^2/2} + e^{-x^2/2} - x^2 \cdot e^{-x^2/2}$$

$$= e^{-x^2/2}.$$

Như vậy: $\hat{h} e^{-x^2/2} = +1 \cdot e^{-x^2/2}$

Rõ ràng trị riêng thu được là +1.

9. Hãy chứng minh các toán tử dưới đây là toán tử tuyến tính:

$$\text{a) } \frac{d}{dx} \qquad \text{c) } \frac{d^n}{dx^n}$$

$$\text{b) } \left(\frac{d}{dx} + \frac{d}{dy} \right) \qquad \text{d) } \nabla^2$$

Trả lời

Theo định nghĩa của toán tử tuyến tính ta có:

$$\text{a) } \frac{d}{dx}(c_1 f_1 + c_2 f_2) = c_1 \frac{df_1}{dx} + c_2 \frac{df_2}{dx}$$

Vậy $\frac{d}{dx}$ là toán tử tuyến tính.

$$\text{b) } \left(\frac{d}{dx} + \frac{d}{dy} \right) (c_1 f_1 + c_2 f_2) = c_1 \frac{df_1}{dx} + c_2 \frac{df_2}{dx} + c_1 \frac{df_1}{dy} + c_2 \frac{df_2}{dy}$$

Vậy $\left(\frac{d}{dx} + \frac{d}{dy} \right)$ là toán tử tuyến tính.

$$\begin{aligned} \text{c) } \frac{d^n}{dx^n}(c_1 f_1 + c_2 f_2) &= \frac{d}{dx} \left\{ \frac{d}{dx} \left[\frac{d}{dx} \dots \right] \right\} (c_1 f_1 + c_2 f_2) \\ &= c_1 \frac{d}{dx} \left\{ \frac{d}{dx} \left[\frac{d}{dx} \dots \right] \right\} f_1 + c_2 \frac{d}{dx} \left\{ \frac{d}{dx} \left[\frac{d}{dx} \dots \right] \right\} f_2 \end{aligned}$$

Thực hiện các phép đạo hàm ta thu được kết quả thoả mãn điều kiện tuyến tính. Vậy toán tử $\frac{d^n}{dx^n}$ là toán tử tuyến tính.

$$\text{d) } \nabla^2 = \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \text{ là toán tử Laplace.}$$

Thực hiện phép tính $\nabla^2(c_1 f_1 + c_2 f_2)$ ta có:

$$\begin{aligned} &\left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right) (c_1 f_1 + c_2 f_2) \\ \text{hay } &\frac{d^2}{dx^2}(c_1 f_1 + c_2 f_2) + \frac{d^2}{dy^2}(c_1 f_1 + c_2 f_2) + \frac{d^2}{dz^2}(c_1 f_1 + c_2 f_2) \\ &\left(c_1 \frac{d^2 f_1}{dx^2} + c_2 \frac{d^2 f_2}{dx^2} \right) + \left(c_1 \frac{d^2 f_1}{dy^2} + c_2 \frac{d^2 f_2}{dy^2} \right) + \left(c_1 \frac{d^2 f_1}{dz^2} + c_2 \frac{d^2 f_2}{dz^2} \right) \end{aligned}$$

Kết quả thu được thoả mãn định nghĩa về toán tử tuyến tính. Vậy toán tử Laplace là toán tử tuyến tính.

10. Cho toán tử $\hat{A} = -i \frac{d}{dx}$ ($i = \sqrt{-1}$). Hãy chứng minh toán tử \hat{A} là Hermite. Biết x nằm trong $(-\infty, +\infty)$.

Trả lời

$$\text{Nếu } \hat{A} = -i \frac{d}{dx} \text{ thì } \hat{A}^* = i \frac{d}{dx}$$

Theo định nghĩa về toán tử Hermite ta có: $\int_{-\infty}^{+\infty} g^* \hat{A} f dx$

áp dụng cho trường hợp $\hat{A} = -i \frac{d}{dx}$

ta viết:
$$-i \int_{-\infty}^{+\infty} g^* \frac{df}{dx} dx = -i \int_{-\infty}^{+\infty} g^* df.$$

Theo phép tích phân từng phần $\left(\int_a^b v du = uv \Big|_a^b - \int_a^b u dv \right)$ ta có:

$$-i \int_{-\infty}^{+\infty} g^* df = -igf \Big|_{-\infty}^{+\infty} + i \int_{-\infty}^{+\infty} fdg^*$$

Khi $x = \pm \infty$, các hàm f và g^* đều tiến tới 0. Do vậy biểu thức $-igf = 0$.

Cuối cùng ta viết:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g^* \hat{A} f dx = i \int_{-\infty}^{+\infty} fdg^* = i \int_{-\infty}^{+\infty} f \frac{dg^*}{dx} dx = \int_{-\infty}^{+\infty} f \left(i \frac{d}{dx} g^* \right) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} f \hat{A}^* g^* dx$$

So sánh kết quả thu được với biểu thức ban đầu, toán tử $\hat{A} = -i \frac{d}{dx}$ là toán tử Hermite.

11. Cho toán tử \hat{A} là Hermite. Nếu nhân toán tử \hat{A} với một số thực c thì $c\hat{A}$ có phải là toán tử Hermite hay không?

Trả lời

Từ định nghĩa về toán tử Hermite ta có:

$$\int g^* \hat{A} f dx = \int f \hat{A}^* g^* dx$$

Nhân 2 vế của biểu thức này với c là số thực ($c = c^*$) sẽ có:

$$c \int g^* \hat{A} f dx = c \int f \hat{A}^* g^* dx \quad \text{hay}$$

$$\int g^* (c\hat{A}) f dx = \int f (c^* \hat{A}^*) g^* dx$$

$$\int g^* \hat{B} f dx = \int f (\hat{B}^* g^*) dx$$

Biểu thức cuối cùng thu được chỉ rõ $\hat{B} = c\hat{A}$ là Hermite.

12. Cho \hat{A} và \hat{B} là hai toán tử Hermite. Hãy chứng minh tổng $\hat{A} + \hat{B}$ cũng là Hermite?

Trả lời

Theo đầu bài và từ tính chất của toán tử ta có thể viết:

$$\begin{aligned}\int g^*(\hat{A} + \hat{B}) f dx &= \int g^* \hat{A} f dx + \int g^* \hat{B} f dx \\ &= \int f \hat{A}^* g^* dx + \int f \hat{B}^* g^* dx \\ &= \int f(\hat{A}^* + \hat{B}^*) g^* dx\end{aligned}$$

So sánh biểu thức cuối cùng với biểu thức đầu tiên rõ ràng tổng $(\hat{A} + \hat{B})$ cũng là Hermite.

13. Biết \hat{A} và \hat{B} là những toán tử Hermite, chứng minh tích $\hat{A}\hat{B}$ cũng là Hermite nếu \hat{A} và \hat{B} giao hoán với nhau.

Trả lời

Từ giả thiết ban đầu ta viết: $\int g^* \hat{A} \hat{B} f dx = \int g^* \hat{A} (\hat{B} f) dx$

Mặt khác do \hat{A} là toán tử Hermite nên :

$$\int g^* \hat{A} (\hat{B} f) dx = \int (\hat{B} f) \hat{A}^* g^* dx$$

và cũng do \hat{B} là toán tử Hermite nên:

$$\int (\hat{B} f) \hat{A}^* g^* dx = \int f \hat{B}^* (\hat{A}^* g^*) dx$$

Chúng ta lại biết $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$ nên:

$$\int f \hat{B}^* (\hat{A}^* g^*) dx = \int f \hat{A}^* \hat{B}^* g^* dx$$

Kết quả này chỉ rõ tích $\hat{A}\hat{B}$ là toán tử Hermite.

14. Hãy chứng minh những hàm sau đây hàm nào là hàm riêng của toán tử $\frac{d}{dx}$.

- a) e^{ikx} c) k e) e^{-ax^2}
b) $\cos kx$ d) kx

Trong từng trường hợp trên hãy chỉ rõ các trị riêng tương ứng.

Trả lời

Phương trình hàm riêng, trị riêng có dạng: $\hat{A}\psi = a\psi$

áp dụng cho từng trường hợp ta có các kết quả sau:

a) $\frac{d}{dx}(e^{ikx}) = ike^{ikx}$. Như thế hàm e^{ikx} là hàm riêng của toán tử $\frac{d}{dx}$ và trị riêng tương ứng là ik .

b) $\frac{d}{dx}(\cos kx) = -k \sin kx$. ở trường hợp này hàm $\cos kx$ không phải là hàm riêng của toán tử $\frac{d}{dx}$.

- c) $\frac{d}{dx}(k) = 0$. k không phải là hàm riêng.
 d) $\frac{d}{dx}(kx) = k$. kx không phải là hàm riêng.
 e) $\frac{d}{dx}(e^{-ax^2}) = -2ax e^{-ax^2}$. Hàm e^{-ax^2} cũng không phải là hàm riêng của toán tử $\frac{d}{dx}$

bởi vì $2ax$ không phải là hằng số.

15. Xác định giá trị trung bình của động lượng tuyến tính hình chiếu p_x được mô tả bằng các hàm sóng sau đây:

- a) e^{ikx} ; b) $\cos kx$; c) e^{-ax^2}

Trả lời

Toán tử động lượng tuyến tính theo phương x có dạng:

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx}$$

Giá trị trung bình của p_x được xác định bằng biểu thức:

$$\langle p_x \rangle = \frac{\int \psi^* \hat{p}_x \psi dx}{\int \psi^* \psi dx}$$

$$\langle p_x \rangle = \frac{\int \psi^* \left(-i\hbar \frac{d\psi}{dx}\right) dx}{\int \psi^* \psi dx} = \frac{-i\hbar \int \psi^* \left(\frac{d\psi}{dx}\right) dx}{\int \psi^* \psi dx}$$

áp dụng cho từng trường hợp:

a) $\psi_x = e^{ikx} \longrightarrow \frac{d\psi}{dx} = ik e^{ikx} = ik\psi$

$$\langle p_x \rangle = \frac{-i\hbar \cdot ik \int \psi^* \psi dx}{\int \psi^* \psi dx} = -i^2 k \hbar = k \hbar$$

b) $\psi_x = \cos kx \longrightarrow \frac{d\psi}{dx} = -k \sin kx$;

$$\psi_x^* = \cos kx$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \frac{d\psi}{dx} dx = \int_{-\infty}^{\infty} \cos kx (-k \sin kx) dx$$

$$= -k \int_{-\infty}^{\infty} \cos kx \sin kx dx = 0$$

Vậy $\langle p_x \rangle = 0$.

c) $\psi_x = e^{-ax^2} \longrightarrow \frac{d\psi}{dx} = -2ax e^{-ax^2}$

$$\begin{aligned}
\langle p_x \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \frac{d\psi}{dx} dx \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} (-2ax e^{-ax^2}) dx \\
&= -2a \int_{-\infty}^{\infty} x e^{-2ax^2} dx \\
&= 0
\end{aligned}$$

16. Cho hàm sóng $f_n(x) = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \sin \frac{n\pi}{a}x$ với $0 < x \leq a$ mô tả chuyển động của electron trong giếng thế một chiều. Hãy chứng minh hệ thức: $\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = 0$.

Trả lời

Khi electron chuyển động trong giếng thế một chiều thì $u(x) = 0$, toán tử năng lượng có dạng: $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$.

Năng lượng trung bình $\langle E \rangle$ được tính theo biểu thức sau:

$$\begin{aligned}
\langle E \rangle &= \int_0^a f_n^*(x) \hat{H} f_n(x) dx. \text{ Thay } f_n(x) \text{ vào ta có:} \\
\langle E \rangle &= \int_0^a \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \sin \frac{n\pi x}{a} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}\right] \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \sin \frac{n\pi x}{a} dx \\
&= -\frac{2}{a} \frac{\hbar^2}{2m} \int_0^a \sin \frac{n\pi x}{a} \frac{d^2}{dx^2} \sin \frac{n\pi x}{a} dx \\
&= -\frac{2}{a} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{n\pi}{a} \int_0^a \sin \frac{n\pi x}{a} \frac{d}{dx} \cos \frac{n\pi x}{a} dx \\
&= -\frac{2}{a} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{n\pi}{a} \left(\frac{-n\pi}{a}\right) \int_0^a \sin \frac{n\pi x}{a} \sin \frac{n\pi x}{a} dx \\
&= \frac{\hbar^2}{ma} \left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 \int_0^a \sin^2 \frac{n\pi x}{a} dx \\
&= \frac{\hbar^2}{ma} \left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 \frac{1}{2} \int_0^a \left(1 + \cos \frac{2n\pi x}{a}\right) dx
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{\hbar^2}{ma} \left(\frac{n\pi}{a} \right)^2 \frac{1}{2} \left[\int_0^a dx + \int_0^a \cos \frac{2n\pi x}{a} dx \right] \\
&= \frac{\hbar^2}{ma} \left(\frac{n\pi}{a} \right)^2 \frac{1}{2} \left[x + \frac{a}{2n\pi} \sin \frac{2n\pi}{a} x \right]_0^a \\
&= \frac{\hbar^2}{ma} \left(\frac{n\pi}{a} \right)^2 \frac{1}{2} [a + 0 - 0] \\
&= \frac{\hbar^2}{ma} \left(\frac{n\pi}{a} \right)^2 \frac{a}{2} = \frac{\hbar^2}{m} \frac{n^2 \pi^2}{a^2} \frac{1}{2} \\
&= \frac{\hbar^2}{4\pi^2 m} n^2 \frac{\pi^2}{a^2} \frac{1}{2} = n^2 \frac{\hbar^2}{8ma^2}
\end{aligned}$$

Đối với trường hợp $\langle E^2 \rangle$ ta cũng tính tương tự:

$$\begin{aligned}
\langle E^2 \rangle &= \int_0^a f_n^*(x) \hat{H}^2 f_n(x) \\
&= \int_0^a \left(\frac{2}{a} \right)^{1/2} \sin \frac{n\pi x}{a} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dx^2} \right) \right]^2 \left(\frac{2}{a} \right)^{1/2} \sin \frac{n\pi x}{a} dx \\
&= \frac{2}{a} \frac{\hbar^4}{4m^2} \int_0^a \sin \frac{n\pi x}{a} \frac{d^4}{dx^4} \sin \frac{n\pi x}{a} dx
\end{aligned}$$

Thực hiện phép đạo hàm 4 lần ta có:

$$\begin{aligned}
\langle E^2 \rangle &= \frac{2}{a} \frac{\hbar^4}{4m^2} \int_0^a \sin \frac{n\pi x}{a} \left[\frac{d^2}{dx^2} \left(\frac{d^2}{dx^2} \right) \right] \sin \frac{n\pi x}{a} dx \\
&= -\frac{2}{a} \frac{\hbar^4}{4m^2} \left(\frac{n\pi}{a} \right)^2 \int_0^a \sin \frac{n\pi x}{a} \frac{d^2}{dx^2} \sin \frac{n\pi x}{a} dx \\
&= \frac{2}{a} \frac{\hbar^4}{4m^2} \left(\frac{n\pi}{a} \right)^2 \left(\frac{n\pi}{a} \right)^2 \int_0^a \sin^2 \frac{n\pi x}{a} dx \\
&= \frac{2}{a} \frac{\hbar^4}{4m^2} \left(\frac{n\pi}{a} \right)^4 \frac{1}{2} \int_0^a \left(1 + \cos 2 \frac{n\pi x}{a} \right) dx \\
&= \frac{2}{a} \frac{\hbar^4}{4m^2} \left(\frac{n\pi}{a} \right)^4 \frac{a}{2} = \frac{\hbar^4}{16\pi^4} \frac{n^4 \pi^4}{4m^2 a^4} = n^4 \frac{\hbar^4}{64m^2 a^4}
\end{aligned}$$

$$\text{Vậy } \langle E^2 \rangle = \left[n^2 \frac{\hbar^2}{8ma^2} \right]^2$$

So sánh với kết quả tính được cho $\langle E \rangle$, ta có: $\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = 0$. Đó là điều cần chứng minh.

17. Cho hàm sóng mô tả trạng thái của một vi hạt có dạng:

$$\psi = (\cos\chi)e^{ikx} + (\sin\chi)e^{-ikx}$$

ở đây χ là tham số. Hãy:

a) Cho biết trị riêng của toán tử p_x và biểu thức hàm riêng mô tả toàn trạng thái của hệ khảo sát

b) Viết dạng hàm sóng ψ trên đây nếu xác suất tìm thấy vi hạt đạt được 90% ứng với $p_x = +k\hbar$. Biết e^{ikx} là hàm riêng của toán tử \hat{p}_x .

Trả lời

Theo đầu bài: $\psi(\cos\chi)e^{ikx} + (\sin\chi)e^{-ikx}$

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx}$$

áp dụng phương trình hàm riêng trị riêng ta có:

$$a) \hat{p}_x \psi_1 = -i\hbar \frac{d}{dx}(e^{ikx}) = -i\hbar ike^{ikx} = k\hbar(e^{ikx})$$

+ $k\hbar$ là trị riêng của \hat{p}_x .

$$\hat{p}_x \psi_2 = -i\hbar \frac{d}{dx}(e^{-ikx}) = -i\hbar(-ik)e^{-ikx} = -k\hbar(e^{-ikx})$$

- $k\hbar$ là trị riêng của \hat{p}_x .

Theo tiên đề 1 của cơ học lượng tử thì:

$$\psi = (\cos\chi)e^{ikx} + (\sin\chi)e^{-ikx} \quad \text{hay}$$

$= c_1 e^{ikx} + c_2 e^{-ikx}$ cũng là hàm riêng mô tả trạng thái của hệ vi hạt.

b) Để viết dạng hàm sóng cụ thể, ta lại biết xác suất tìm thấy vi hạt là:

$$p_1 = c_1^2 = \cos^2\chi = 0,90 \longrightarrow \cos\chi = 0,95$$

$$p_2 = c_2^2 = \sin^2\chi = 0,10 \longrightarrow \sin\chi = \pm 0,32$$

$$\text{Vậy } \psi = 0,95e^{ikx} \pm 0,32 e^{-ikx}$$

18. Biết toán tử tuyến tính \hat{A} ứng với trị riêng duy nhất a có k hàm riêng f_1, f_2, \dots, f_k , hãy chứng minh rằng bất cứ tổ hợp tuyến tính nào của các hàm riêng nói trên cũng là hàm riêng của toán tử \hat{A} ứng với trị riêng a .

Trả lời

Để tiện lợi cho cách giải ta xét trường hợp hàm riêng suy biến bậc 2.

Theo giả thiết ban đầu ta có:

$$\hat{A} f_1 = a f_1 \quad (1)$$

$$\hat{A} f_2 = a f_2 \quad (2)$$

Ta nhân lần lượt phương trình (1) với c_1 và (2) với c_2

$$\begin{array}{r} c_1 \hat{A} f_1 = c_1 a f_1 \\ c_2 \hat{A} f_1 = c_2 a f_1 \\ \hline c_1 \hat{A} f_1 + c_2 \hat{A} f_2 = c_1 a f_1 + c_2 a f_2 \end{array}$$

Vì \hat{A} là toán tử tuyến tính nên ta viết:

$$\hat{A}(c_1 f_1 + c_2 f_2) = a(c_1 f_1 + c_2 f_2) \quad (3)$$

tổ hợp $(c_1 f_1 + c_2 f_2)$ ở phương trình (3) là hàm riêng của toán tử tuyến tính \hat{A} ứng với trị riêng a duy nhất.

Từ kết quả thu được của bài toán này ta suy rộng cho các trường hợp không có suy biến, nghĩa là ứng với các hàm f_1, f_2, \dots có các trị riêng a_1, a_2, \dots khác nhau. Trong trường hợp này ta nhận thấy:

$$\hat{A}(c_1 f_1 + c_2 f_2) = a_1 c_1 f_1 + a_2 c_2 f_2 \quad (4)$$

Do $a_1 \neq a_2$ nên tổ hợp $c_1 f_1 + c_2 f_2$ không là hàm riêng của toán tử \hat{A} .

19. Hãy chứng minh các trị riêng của toán tử Hermite đều là những số thực.

Trả lời

Xuất phát từ phương trình trị riêng ta viết:

$$\hat{A} f_j = a_j f_j \quad (1)$$

Lấy liên hợp phức hai vế của phương trình (1) sẽ là:

$$\hat{A}^* f_j^* = a_j^* f_j^* \quad (2)$$

Nhân (1) với f_j^* và lấy tích phân ta được:

$$\int f_j^* \hat{A} f_j dx = a_j \int f_j^* f_j dx \quad (3)$$

Một cách tương tự nhân (2) với f_j :

$$\int f_j \hat{A}^* f_j^* dx = a_j^* \int f_j^* f_j dx \quad (4)$$

Do \hat{A} là toán tử Hermite nên từ (3) và (4) dẫn đến:

$$a_j \int f_j^* f_j dx = a_j^* \int f_j^* f_j dx$$

hay $a_j = a_j^*$. Đó là điều cần chứng minh.

Bài toán này cũng có thể biểu diễn dưới dạng tích vô hướng.

$$\hat{A} f_j = a_j f_j \rightarrow \langle f_j^* | \hat{A} f_j \rangle = \langle f_j^* | a_j f_j \rangle = a_j \langle f_j^* | f_j \rangle \quad (1')$$

$$\hat{A}^* f_j^* = a_j^* f_j^* \rightarrow \langle \hat{A}^* f_j^* | f_j \rangle = \langle a_j^* f_j^* | f_j \rangle = a_j^* \langle f_j^* | f_j \rangle \quad (2')$$

So sánh hàm (1') và (2') rõ ràng $a_j = a_j^*$.

20. Những hàm riêng của một toán tử Hermite \hat{A} ứng với những trị riêng khác nhau sẽ lập thành một hệ hàm trực giao. Hãy chứng minh điều này.

Trả lời

Gọi f_j và f_k là hai hàm riêng bất kì của toán tử \hat{A} ứng với hai trị riêng a_j và a_k khác nhau ($a_j \neq a_k$) ta phải chứng minh $\int f_j f_k^* dx = 0$. Quả vậy, theo giả thiết ta có:

$$\hat{A} f_j = a_j f_j \quad (1)$$

nhân (1) với f_k^* và lấy tích phân ta có:

$$\int f_k^* \hat{A} f_j dx = a_j \int f_k^* f_j dx \quad (2)$$

Với hàm riêng f_k của toán tử \hat{A} , phương trình trị riêng có dạng:

$$\begin{aligned} \hat{A} f_k &= a_k f_k \quad \text{hay liên hợp có dạng:} \\ \hat{A}^* f_k^* &= a_k^* f_k^* \end{aligned} \quad (3)$$

nhân (3) với f_j và lấy tích phân ta có:

$$\int f_j \hat{A}^* f_k^* dx = a_k^* \int f_k^* f_j dx \quad (4)$$

Trừ (3) với (4) ta có biểu thức sau:

$$\int f_k^* \hat{A} f_j dx - \int f_j \hat{A}^* f_k^* dx = (a_j - a_k^*) \int f_k^* f_j dx \quad (5)$$

Do \hat{A} là Hermite nên vế trái của (5) bằng 0

$$(a_j - a_k^*) \int f_k^* f_j dx = 0; \quad (a_j - a_k^*) \neq 0$$

nên $\int f_k^* f_j dx = 0$. Điều này có nghĩa hàm riêng f_k và f_i trực giao với nhau.

(Độc giả có thể biểu diễn bài toán này dưới dạng tích vô hướng).

21. Cho hàm $f = \cos ax \cdot \cos by \cdot \cos cz$, hãy:

a) Chứng minh hàm đã cho là hàm riêng của toán tử Laplace ∇^2 .

b) Tìm trị riêng tương ứng với hàm riêng f .

Trả lời

a) Toán tử Laplace có dạng $\nabla^2 = \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2}$

Ta thực hiện phép tính của phương trình trị riêng:

$$\hat{A} f = a f$$

Thực vậy: $\nabla^2 f = k f$ hay

$$\left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right) \cos ax \cdot \cos by \cdot \cos cz =$$

$$\frac{d^2}{dx^2} (\cos ax \cdot \cos by \cdot \cos cz) + \frac{d^2}{dy^2} (\cos ax \cdot \cos by \cdot \cos cz) + \frac{d^2}{dz^2} (\cos ax \cdot \cos by \cdot \cos cz)$$

Ta thực hiện phép lấy đạo hàm bậc 2 theo x , y và z sẽ dẫn tới kết quả.

$$\frac{d^2}{dx^2} (\cos ax \cdot \cos by \cdot \cos cz) = -a^2 (\cos ax \cdot \cos by \cdot \cos cz) = -a^2 f$$

$$\frac{d^2}{dy^2}(\cos ax \cdot \cos by \cdot \cos cz) = -b^2(\cos ax \cdot \cos by \cdot \cos cz) = -b^2 f$$

$$\frac{d^2}{dz^2}(\cos ax \cdot \cos by \cdot \cos cz) = -c^2(\cos ax \cdot \cos by \cdot \cos cz) = -c^2 f$$

$$\text{Cuối cùng ta có biểu thức: } \left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right) f = -(a^2 + b^2 + c^2) f$$

Biểu thức cuối cùng đã chỉ rõ hàm f chính là hàm riêng của toán tử Laplace.

b) Cũng từ biểu thức thu được giá trị $-(a^2 + b^2 + c^2)$ là trị riêng của toán tử Laplace trong hệ tọa độ Descartes.

22. Hãy chứng minh hàm $f_1 = \sin \frac{\pi}{a} x$ và $f_2 = \cos \frac{\pi}{a} x$ là trực giao trong khoảng xác định $0 < x < a$.

Trả lời

Theo điều kiện trực giao $\int_0^a f_1 f_2 d\tau = 0$.

Xét cho hai hàm f_1 và f_2 ta có:

$$\begin{aligned} \int_0^a f_1 f_2 dx &= \int_0^a \sin \frac{\pi}{a} x \cdot \cos \frac{\pi}{a} x dx \\ &= \frac{1}{2} \int_0^a 2 \sin \frac{\pi}{a} x \cdot \cos \frac{\pi}{a} x dx \end{aligned}$$

Do $2 \sin \theta \cdot \cos \theta = \sin 2\theta$ nên ta viết:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int_0^a \sin 2 \frac{\pi}{a} x dx &= \frac{1}{2} \left[\left(-\frac{a}{2\pi} \right) \cos \frac{2\pi}{a} x \right]_0^a \\ &= -\frac{a}{\pi} (1 - 1) = 0 \end{aligned}$$

Vậy f_1 và f_2 là hai hàm trực giao với nhau.

23. Cho toán tử \hat{A} và \hat{B} là tuyến tính và Hermite. Hãy chứng minh rằng khi 2 toán tử này giao hoán với nhau thì chúng có cùng hàm riêng f .

Trả lời

Dạng tổng quát của phương trình hàm riêng và trị riêng là:

$$\hat{A}f = af \tag{1}$$

Nhân trái hai vế của (1) với \hat{B} ta có:

$$\hat{B}\hat{A}f = \hat{B}af = a\hat{B}f \tag{2}$$

Do \hat{A} và \hat{B} giao hoán với nhau nên ta có hệ thức:

$$\hat{A}\hat{B}f = \hat{B}\hat{A}f = \hat{A}(a\hat{B}f) = a\hat{A}\hat{B}f = a\hat{B}\hat{A}f \tag{3}$$

Từ (2) và (3) dẫn tới

$$\hat{A}(\hat{B}f) = a(\hat{B}f) \quad (4)$$

Phương trình (4) chứng tỏ $\hat{B}f$ là hàm riêng của toán tử \hat{A} .

$$\text{Ta đặt } \hat{B}f = f' \text{ sẽ có: } \hat{A}f' = af' \quad (5)$$

Như vậy f và f' đều là hàm riêng của toán tử \hat{A} ứng với trị riêng a .

Mặt khác ta lại biết: $f' = \text{hằng số} * f$ nên $\hat{B}f = \text{hằng số} * f = bf$. Vậy f là hàm riêng của toán tử \hat{A} cũng là hàm riêng của toán tử \hat{B} . Đó là điều cần chứng minh.

24. Toán tử động lượng thành phần theo phương x có dạng $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx}$. Từ giá trị này hãy tìm hàm riêng Ψ_{p_x} và cho biết ý nghĩa của nó.

Trả lời

Để xác định hàm riêng Ψ_{p_x} ta áp dụng phương trình trị riêng:

$$\hat{p}_x \Psi = p_x \Psi$$

ở đây Ψ là hàm riêng và p_x là trị riêng của \hat{p}_x . Thay giá trị \hat{p}_x ta có:

$$-i\hbar \frac{d\Psi}{dx} = p_x \Psi \text{ hay } \frac{d\Psi}{dx} = \frac{i}{\hbar} p_x \Psi$$

Lấy tích phân biểu thức sẽ dẫn đến kết quả:

$$\int \frac{d\Psi}{\Psi} = \frac{i}{\hbar} p_x \int dx$$

$$\ln \Psi = \frac{i}{\hbar} p_x x + \ln A$$

$$\ln \frac{\Psi}{A} = \frac{i}{\hbar} p_x x \quad \text{hay} \quad \frac{\Psi}{A} = e^{\frac{i}{\hbar} p_x x}$$

Cuối cùng hàm riêng $\Psi_{p_x} = A \cdot e^{\frac{i}{\hbar} p_x x}$

Đây chính là hàm riêng của toán tử \hat{p}_x và nó tồn tại với mọi giá trị thực của p_x . Các giá trị p_x lập thành một phổ liên tục và có thể có những giá trị liên tục bất kì.

25. Cho biết toán tử mômen động lượng hình chiếu theo phương z là $\hat{M}_z = -i\hbar \frac{d}{d\phi}$. Hãy xác định hàm riêng của toán tử này và cho biết các giá trị khả dĩ (trị riêng) của toán tử \hat{M}_z .

Trả lời

Giải bài toán này ta cũng sử dụng phương trình trị riêng: $\hat{M}_z \phi = M_z \phi$.

ở đây ϕ là hàm riêng và M_z là trị riêng của toán tử \hat{M}_z . Phương trình trên có dạng:

$$-i\hbar \frac{d\phi}{d\phi} = M_z \phi \quad (1)$$

Mặt khác, ta đặt $M_z = m\hbar$ với giá trị m chưa biết:

$$-i\hbar \frac{d\phi}{d\varphi} = m\hbar\phi \quad \text{hay} \quad -i \frac{d\phi}{d\varphi} = m\phi.$$

Lấy tích phân sẽ có: $\int \frac{d\phi}{\phi} = im \int d\varphi$ (2)

$$\begin{aligned} \ln \phi &= im\varphi + \ln A && \text{hoặc} \\ \ln \frac{\phi}{A} &= im\varphi && \text{hay} \quad \phi = A \cdot e^{im\varphi} \end{aligned} \quad (3)$$

ϕ chính là hàm riêng của toán tử \hat{M}_z . Hàm riêng ϕ phải là đơn trị nên $\phi(\varphi) = \phi(2\pi + \varphi)$. Từ đây ta viết:

$$A \cdot e^{im\varphi} = A \cdot e^{im(\varphi + 2\pi)} = A \cdot e^{im\varphi} \cdot e^{im2\pi} \quad (4)$$

hay $e^{im2\pi} = 1$ (5)

Sử dụng hệ thức Euler $e^{i\varphi} = \cos\varphi + i\sin\varphi$ cho trường hợp trên ta có:

$$e^{im2\pi} = \cos 2\pi m + i\sin 2\pi m = 1 \quad (6)$$

Vế phải của (6) là số thực nên vế trái cũng phải thực, như thế số hạng $i\sin 2\pi$ phải triệt tiêu, nghĩa là:

$$\sin 2\pi m = 0 = \sin k\pi$$

$$2\pi m = k\pi$$

$$k=0, \pm 1, \pm 2 \dots \text{nguyên sẽ dẫn đến}$$

$$m = \frac{k}{2} = 0, \pm \frac{1}{2}, \pm 1, \pm \frac{3}{2}, \pm 2 \dots \text{nguyên hay bán nguyên} \quad (7)$$

Mặt khác từ (6) ta lại có:

$$\cos 2\pi m = 1 = \cos 2k\pi$$

$$2\pi m = 2k\pi$$

$$k = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \text{nguyên sẽ dẫn đến}$$

$$m = k = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots \text{nguyên} \quad (8)$$

Kết hợp điều kiện (7) và (8) thì m bắt buộc phải là số nguyên. Như vậy khi $M_z = m\hbar$ thì m chỉ có thể nhận các giá trị gián đoạn.

$M_z = 0\hbar, \pm 1\hbar, \pm 2\hbar, \pm 3\hbar \dots$ nghĩa là M_z lập thành phổ trị riêng gián đoạn. Nói cách khác M_z đã được lượng tử hoá.

26. Cho hàm ψ được khai triển dưới dạng tổ hợp tuyến tính (theo nguyên lí chồng chất trạng thái). $\psi = c_1 f_1 + c_2 f_2 + c_3 f_3 + \dots + c_n f_n = \sum_{i=1}^n c_i f_i$. Hãy chứng minh ở trạng

thái hàm sóng ψ mô tả hệ lượng tử có tổng bình phương môđun hệ số khai triển bằng đơn vị, biết rằng các hàm sóng đều chuẩn hoá.

Trả lời

Theo đầu bài ta có: $\psi = \sum_i c_i f_i$ (1)

Hàm liên hợp phức là: $\psi^* = \sum_j c_j^* f_j^*$ (2)

Do các hàm sóng đã chuẩn hoá nên:

$$\begin{aligned}\int \psi \psi^* dx &= \sum_i \sum_j c_i c_j^* \int f_j^* f_i dx \\ &= \sum_i \sum_j c_j^* c_i \delta_{ij} = 1\end{aligned}$$

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{khi } i \neq j \\ 1 & \text{khi } i = j \end{cases}$$

Vậy $\sum |c_i|^2 = 1$. Đó là điều cần chứng minh.

27. Xuất phát từ phương trình chính tắc của cơ học lượng tử: $i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi$ với $\psi(q,t)$,

hãy:

- Thiết lập phương trình Schrödinger ở trạng thái dừng với $\phi(q)$.
- Cho biết ý nghĩa của hàm $\phi(q)$ trong phương trình vừa xác lập ở câu (a).

Trả lời

a) Phương trình Schrödinger phụ thuộc thời gian có dạng:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi \quad (1)$$

Hàm $\psi(q,t)$ có thể phân tích thành hai thừa số: một thừa số chỉ phụ thuộc vào tọa độ $\phi(q)$ và một chỉ phụ thuộc vào thời gian $f(t)$:

$$\psi(q,t) = \phi(q)f(t) \quad (2)$$

Thay (2) vào (1) ta có: $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} [\phi(q)f(t)] = \hat{H}[\phi(q)f(t)]$

Do \hat{H} không tác dụng lên $f(t)$ nên ta có:

$$\begin{aligned}i\hbar \phi(q) \frac{df(t)}{dt} &= f(t) \hat{H}\phi(q) \\ i\hbar \frac{1}{f(t)} \frac{df(t)}{dt} &= \frac{\hat{H}\phi(q)}{\phi(q)}\end{aligned} \quad (3)$$

Vì hai vế của phương trình (3) phụ thuộc vào 2 biến số q và t khác nhau nên chúng chỉ có thể nghiệm đúng khi cả 2 vế bằng một hằng số. Ta gọi hằng số đó là E . Lúc này phương trình (3) được tách thành hai phương trình và mỗi phương trình chỉ phụ thuộc vào một biến số. Từ (3) ta có:

$$\begin{aligned}i\hbar \frac{1}{f(t)} \frac{df(t)}{dt} &= E \quad \text{hay} \\ \frac{df(t)}{f(t)} &= -\frac{i}{\hbar} E dt\end{aligned} \quad (4)$$

và $\frac{\hat{H}\phi(q)}{\phi(q)} = E \quad \text{hay}$

$$\hat{H}\phi(q) = E\phi(q) \quad (5)$$

Phương trình (5) chính là phương trình Schrödinger ở trạng thái dừng với hàm $\phi(q)$. Đó chính là phương trình hàm riêng, trị riêng rất hay gặp trong các bài toán của hoá lượng tử.

b) Để tìm ý nghĩa của hàm $\phi(q)$, trước hết ta giải phương trình (4) để xác định hàm $f(t)$.

Quả vậy:
$$\int \frac{df(t)}{f(t)} = -\frac{i}{\hbar} E \int dt$$

$$\ln f(t) = -\frac{i}{\hbar} Et + \ln c$$

$$\ln f(t) = \ln e^{-\frac{iEt}{\hbar}} + \ln c$$

$$f(t) = c \cdot e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$$

Hàm đầy đủ có dạng: $\psi(q,t) = \phi(q)c \cdot e^{-\frac{iEt}{\hbar}} = \phi(q)e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$ (6)

Ta không cần xét hệ số c vì hàm sóng trong cơ học lượng tử được xác định đến một hằng số tùy ý.

$$\psi^*(q,t) = \phi^*(q)e^{\frac{iEt}{\hbar}} \quad (7)$$

ý nghĩa của hàm sóng được biểu diễn thông qua hệ thức:

$$|\psi(q,t)|^2 = |\psi \psi^*|.$$

Quả vậy: $|\psi \psi^*| = \phi(q) e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \cdot \phi^*(q) e^{\frac{iEt}{\hbar}} = \phi(q)\phi^*(q) = |\phi(q)|^2.$

Như vậy ở trạng thái dừng, mật độ xác suất có mặt của vi hạt tại một vị trí nào đó trong không gian không phụ thuộc vào thời gian và có giá trị bằng $|\phi(q)|^2$.

- 28.** Cho hàm sóng $\psi = e^{ikx} \cos A + e^{-ikx} \sin B$, A và B là các hằng số, hãy xác định giá trị động năng trung bình của vi hạt được mô tả bằng hàm sóng đã cho.

Trả lời

Toán tử động năng có dạng sau:

$$\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \quad (\text{theo phương } x)$$

áp dụng giá trị trung bình của một đại lượng cơ học ta viết:

$$\langle T \rangle = \frac{\int \psi^* \hat{T} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$$

Thay giá trị hàm sóng ψ đã cho ta có biểu thức:

$$\langle T \rangle = \frac{\int \psi^* \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} (e^{ikx} \cos A + e^{-ikx} \sin B) \right] d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$$

Khai triển tử số ta được:

$$\begin{aligned}
\langle T \rangle &= \frac{-\frac{\hbar^2}{2m} \int \psi^* [(ik)^2 e^{ikx} \cos A + (-ik)^2 e^{-ikx} \sin B] d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \\
&= \frac{-\frac{\hbar^2}{2m} \int \psi^* (i^2 k^2 e^{ikx} \cos A + i^2 k^2 e^{-ikx} \sin B) d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \\
&= \frac{-\frac{\hbar^2}{2m} \int \psi^* (-k^2)(e^{ikx} \cos A + e^{-ikx} \sin B) d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \\
&= \frac{\frac{\hbar^2 k^2}{2m} \int \psi^* (e^{ikx} \cos A + e^{-ikx} \sin B) d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \\
&= \frac{\frac{\hbar^2 k^2}{2m} \int \psi^* \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}
\end{aligned}$$

29. Dựa vào giao hoán tử $\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$ hãy xác định các giá trị thu được của toán tử \hat{A} và \hat{B} cho các trường hợp sau đây:

a) $\hat{A} = \frac{d}{dx}$; $\hat{B} = x$

b) $\hat{A} = \frac{d}{dx}$; $\hat{B} = x^2$

c) $\hat{A} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} + i\hat{p}_x)$; $\hat{B} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} - i\hat{p}_x)$

Với: $\hat{x} = x$ và $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx}$

Trả lời

a) Theo thông lệ, muốn xác định các giá trị cụ thể $\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$ ta lần lượt thay các biểu thức toán tử đã cho và tiến hành các phép biến đổi tương ứng.

$$\hat{A}\hat{B} = \frac{d}{dx}[xf(x)] = x \frac{df(x)}{dx} + f(x)$$

$$\hat{B}\hat{A} = \hat{x} \frac{d}{dx} f(x) = x \frac{df(x)}{dx}$$

$$\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = \left(\frac{d}{dx} x - x \frac{d}{dx} \right) f(x) = f(x) \text{ hay}$$

$$\left(\frac{d}{dx} x - x \frac{d}{dx} \right) = \frac{f(x)}{f(x)} = 1$$

b) $\hat{A}\hat{B} = \frac{d}{dx} \hat{x}^2 f(x) = \frac{d}{dx} x^2 f(x) = x^2 \frac{df(x)}{dx} + 2xf(x)$

$$\begin{aligned}\hat{B}\hat{A} &= \hat{x}^2 \frac{d}{dx} f(x) = x^2 \frac{d}{dx} f(x) = x^2 \frac{df(x)}{dx} \\ \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} &= \frac{d}{dx} \hat{x}^2 f(x) - \hat{x}^2 \frac{d}{dx} f(x) = 2xf(x) \\ &= \left(\frac{d}{dx} \hat{x}^2 - \hat{x}^2 \frac{d}{dx} \right) f(x) = 2xf(x) \\ &= \left(\frac{d}{dx} \hat{x}^2 - \hat{x}^2 \frac{d}{dx} \right) = 2x\end{aligned}$$

c) Để xác định giá trị của giao hoán tử với giá trị đã cho, chúng ta phải thực hiện một loạt các biến đổi sau:

$$\begin{aligned}\hat{A}\hat{B} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{x} + i\hat{p}_x) \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{x} - i\hat{p}_x) = \frac{1}{2} (\hat{x} + i\hat{p}_x)(\hat{x} - i\hat{p}_x) \\ &= \frac{1}{2} [\hat{x}^2 + \hat{x}(-i\hat{p}_x) + i\hat{p}_x \hat{x} - i^2 \hat{p}_x^2] \\ &= \frac{1}{2} [\hat{x}^2 + \hat{x}(-i\hat{p}_x) + i\hat{p}_x \hat{x} + \hat{p}_x^2] \\ \hat{B}\hat{A} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{x} - i\hat{p}_x) \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{x} + i\hat{p}_x) = \frac{1}{2} (\hat{x} - i\hat{p}_x)(\hat{x} + i\hat{p}_x) \\ &= \frac{1}{2} [\hat{x}^2 + \hat{x}i\hat{p}_x - i\hat{p}_x \hat{x} - i^2 \hat{p}_x^2] \\ &= \frac{1}{2} [\hat{x}^2 + \hat{x}i\hat{p}_x - i\hat{p}_x \hat{x} + \hat{p}_x^2]\end{aligned}$$

Thực hiện phép $\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$ ta có thể khử các số hạng \hat{x}^2 và \hat{p}_x^2 . Vậy:

$$\begin{aligned}\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} &= \frac{1}{2} [\hat{x}(-i\hat{p}_x) + i\hat{p}_x \hat{x} - \hat{x}i\hat{p}_x + i\hat{p}_x \hat{x}] \\ &= \frac{1}{2} \left[\hat{x}(-i) \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \right) + i \left(-i\hbar \frac{d}{dx} x \right) - \hat{x}i \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \right) + i \left(-i\hbar \frac{d}{dx} x \right) \right] \\ &= \frac{1}{2} \left[\hat{x}(-i)^2 \hbar \frac{d}{dx} - i^2 \hbar \frac{dx}{dx} + \hat{x}i^2 \hbar \frac{d}{dx} - i^2 \hbar \frac{dx}{dx} \right] \\ &= \frac{1}{2} \left[\hat{x}\hbar \frac{d}{dx} + \hbar - \hat{x}\hbar \frac{d}{dx} + \hbar \right] = \frac{1}{2} . 2. \hbar = \hbar\end{aligned}$$

Kết quả cuối cùng ta có: $\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = \hbar$

30. Hãy chứng minh các hệ trục giao hoá sau đây rồi rút ra các kết luận cần thiết.

a) $[\hat{M}_x, \hat{M}_y] = i\hbar \hat{M}_z$;

b) $[\hat{S}^2, \hat{S}_x] = 0$.

Trả lời

a) Để chứng minh biểu thức này ta áp dụng quy tắc giao hoán tử. Trong trường hợp này ta có:

$$\begin{aligned}
\hat{M}_x \hat{M}_y &= -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) (-i\hbar) \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\
&= i^2 \hbar^2 \left(y \frac{\partial}{\partial x} - yx \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \\
\hat{M}_y \hat{M}_x &= -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) (-i\hbar) \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\
&= i^2 \hbar^2 \left(x \frac{\partial}{\partial y} - yx \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \\
[\hat{M}_x, \hat{M}_y] &= \hat{M}_x \hat{M}_y - \hat{M}_y \hat{M}_x \\
&= i^2 \hbar^2 \left(y \frac{\partial}{\partial x} - yx \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - i^2 \hbar^2 \left(x \frac{\partial}{\partial y} - yx \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \\
&= -i^2 \hbar^2 \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \\
&= i\hbar (-i\hbar) \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = i\hbar \hat{M}_z
\end{aligned}$$

Như vậy toán tử mômen động lượng thành phần không giao hoán từng đôi một, nghĩa là chúng không đồng thời xác định.

b) Theo định nghĩa $\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2$ hay

$$\hat{S}^2 = \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}^2 + \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}^2 + \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}^2 = \frac{3\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Mặt khác: $[\hat{S}^2, \hat{S}_x] = \hat{S}^2 \hat{S}_x - \hat{S}_x \hat{S}^2$

$$\hat{S}^2 \hat{S}_x = \frac{3\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{3}{8} \hbar^3 \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\hat{S}_x \hat{S}^2 = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \frac{3}{4} \hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \frac{3}{8} \hbar^3 \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Vậy $[\hat{S}^2, \hat{S}_x] = 0$

Kết quả này chứng tỏ toán tử bình phương mômen động lượng spin tổng giao hoán với toán tử mômen động lượng spin thành phần theo một phương xác định. Điều đó chỉ rõ 2 đại lượng này đồng thời xác định.

Trong cơ học lượng tử, các giao hoán tử giữ một vai trò rất quan trọng góp phần giải các bài toán hoá lượng tử liên quan. Để làm điều này người ta thường áp dụng các giao hoán tử biểu diễn dưới dạng móc Lie [].

Ví dụ: $[\hat{x}_i, \hat{x}_j] = 0$; $[\hat{p}_i, \hat{p}_j] = 0$

$$[\hat{x}_i, \hat{p}_j] = i\hbar \delta_{ij}; \quad \delta_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{khi } i \neq j \\ 1 & \text{khi } i = j \end{cases}$$

Kí hiệu i, j ứng với 1, 2, 3 thay cho x, y, z .

Quy ước dấu theo hoán vị vòng:

$$- \text{Thuận theo kim đồng hồ} \quad 1\ 2\ 3 = 2\ 3\ 1 = 3\ 1\ 2 = 1$$

$$- \text{Nghịch theo kim đồng hồ} \quad 3\ 2\ 1 = 2\ 1\ 3 = 1\ 3\ 2 = -1$$

31. Hãy chứng minh các hệ thức giao hoán sau đây và rút ra biểu thức chung cho các trường hợp:

$$\text{a) } [\hat{M}_1, \hat{x}_2] = i\hbar \hat{x}_3$$

$$\text{b) } [\hat{M}_1, \hat{p}_2] = i\hbar \hat{p}_3$$

$$\text{c) } [\hat{M}_1, \hat{M}_2] = i\hbar \hat{M}_3$$

Trả lời

a) Chúng ta biết toán tử mômen động lượng hình chiếu thành phần theo các trục có biểu thức:

$$\hat{M}_1 = \hat{x}_2 \hat{p}_3 - \hat{x}_3 \hat{p}_2$$

Thay biểu thức này vào $[\hat{M}_1, \hat{x}_2]$ ta có:

$$\begin{aligned} [\hat{M}_1, \hat{x}_2] &= [\hat{x}_2 \hat{p}_3 - \hat{x}_3 \hat{p}_2, \hat{x}_2] \quad \text{hay} \\ &= [\hat{x}_2 \hat{p}_3, \hat{x}_2] - [\hat{x}_3 \hat{p}_2, \hat{x}_2] \end{aligned}$$

Sử dụng dạng móc Lie:

$$\begin{aligned} [\hat{A} \hat{B}, \hat{C}] &= \hat{A} [\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}] \hat{B} \quad \text{ta có:} \\ &= \hat{x}_2 [\hat{p}_3, \hat{x}_2] + [\hat{x}_2, \hat{x}_2] \hat{p}_3 - \hat{x}_3 [\hat{p}_2, \hat{x}_2] - [\hat{x}_3, \hat{x}_2] \hat{p}_2 \\ &= 0 + 0 - \hat{x}_3 - i\hbar - 0 \end{aligned}$$

Theo quy ước về dấu ta có: $[\hat{M}_1, \hat{x}_2] = i\hbar \hat{x}_3$.

Từ biểu thức này ta rút ra: $[\hat{M}_1, \hat{x}_2] = i\hbar \hat{x}_3$.

$$\left| \begin{array}{l} [\hat{M}_2, \hat{x}_3] = i\hbar \hat{x}_1 \\ [\hat{M}_3, \hat{x}_1] = i\hbar \hat{x}_2 \end{array} \right.$$

b) Chứng minh hệ thức $[\hat{M}_1, \hat{p}_2]$ ta cũng sử dụng các móc Lie thông thường.

$$\begin{aligned} [\hat{M}_1, \hat{p}_2] &= [\hat{x}_2 \hat{p}_3 - \hat{x}_3 \hat{p}_2, \hat{p}_2] = [\hat{x}_2 \hat{p}_3, \hat{p}_2] - [\hat{x}_3 \hat{p}_2, \hat{p}_2] \\ &= \hat{x}_2 [\hat{p}_3, \hat{p}_2] + [\hat{x}_2, \hat{p}_2] \hat{p}_3 - \hat{x}_3 [\hat{p}_2, \hat{p}_2] - [\hat{x}_3, \hat{p}_2] \hat{p}_2 \\ &= 0 + i\hbar \hat{p}_3 - 0 - 0 \end{aligned}$$

Vậy:

$$\left| \begin{array}{l} [\hat{M}_1, \hat{p}_2] = i\hbar \hat{p}_3 \\ [\hat{M}_2, \hat{p}_3] = i\hbar \hat{p}_1 \\ [\hat{M}_3, \hat{p}_1] = i\hbar \hat{p}_2 \end{array} \right.$$

$$\text{c) } [\hat{M}_1, \hat{M}_2] = [\hat{x}_2 \hat{p}_3 - \hat{x}_3 \hat{p}_2, \hat{x}_3 \hat{p}_1 - \hat{x}_1 \hat{p}_3]$$

áp dụng dạng $[\hat{A}, \hat{B} - \hat{C}]$ ta có:

$$= [\hat{x}_2 \hat{p}_3 - \hat{x}_3 \hat{p}_2, \hat{x}_3 \hat{p}_1] - [\hat{x}_2 \hat{p}_3 - \hat{x}_3 \hat{p}_2, \hat{x}_1 \hat{p}_3]$$

Sử dụng dạng $[\hat{A} - \hat{B}, \hat{C}]$ sẽ có:

$$= [\hat{x}_2 \hat{p}_3, \hat{x}_3 \hat{p}_1] - [\hat{x}_3 \hat{p}_2, \hat{x}_3 \hat{p}_1] - [\hat{x}_2 \hat{p}_3, \hat{x}_1 \hat{p}_3] + [\hat{x}_3 \hat{p}_2, \hat{x}_1 \hat{p}_3]$$

áp dụng dạng [$\hat{A} \hat{B}, \hat{C}$] sẽ có:

$$= \hat{x}_2 [\hat{p}_3, \hat{x}_3 \hat{p}_1] + [\hat{x}_2, \hat{x}_3 \hat{p}_1] \hat{p}_3 - \hat{x}_3 [\hat{p}_2, \hat{x}_3 \hat{p}_1] - [\hat{x}_3, \hat{x}_3 \hat{p}_1] \hat{p}_2 \\ - \hat{x}_2 [\hat{p}_3, \hat{x}_1 \hat{p}_3] - [\hat{x}_2, \hat{x}_1 \hat{p}_3] \hat{p}_3 + \hat{x}_3 [\hat{p}_2, \hat{x}_1 \hat{p}_3] + [\hat{x}_3, \hat{x}_1 \hat{p}_3] \hat{p}_2$$

Sử dụng dạng [$\hat{A}, \hat{B} \hat{C}$] ta có:

$$= \hat{x}_2 \{ [\hat{p}_3, \hat{x}_3] \hat{p}_1 + \hat{x}_3 [\hat{p}_3, \hat{p}_1] \} + \{ [\hat{x}_2, \hat{x}_3] \hat{p}_1 + \hat{x}_3 [\hat{x}_2 \hat{p}_1] \} \hat{p}_3 \\ - \hat{x}_3 \{ [\hat{p}_2, \hat{x}_3] \hat{p}_1 + \hat{x}_3 [\hat{p}_2, \hat{p}_1] \} - \{ [\hat{x}_3, \hat{x}_3] \hat{p}_1 + \hat{x}_3 [\hat{x}_3 \hat{p}_1] \} \hat{p}_2 \\ - \hat{x}_2 \{ [\hat{p}_3, \hat{x}_1] \hat{p}_3 + \hat{x}_1 [\hat{p}_3, \hat{p}_3] \} - \{ [\hat{x}_2, \hat{x}_1] \hat{p}_3 + \hat{x}_1 [\hat{x}_2, \hat{p}_3] \} \hat{p}_3 \\ + \hat{x}_3 \{ [\hat{p}_2, \hat{x}_1] \hat{p}_3 + \hat{x}_1 [\hat{p}_2, \hat{p}_3] \} + \{ [\hat{x}_3, \hat{x}_1] \hat{p}_3 + \hat{x}_1 [\hat{x}_3, \hat{p}_3] \} \hat{p}_2$$

Trong các móc Lie chỉ có [\hat{p}_3, \hat{x}_3] = $-i\hbar$ và [\hat{x}_3, \hat{p}_3] = $i\hbar$

$$\text{Vậy: } [\hat{M}_1, \hat{M}_2] = \hat{x}_2(-i\hbar)\hat{p}_1 + \hat{x}_1 i\hbar \hat{p}_2 \quad \text{hay} \\ = -i\hbar \hat{x}_2 \hat{p}_1 + i\hbar \hat{x}_1 \hat{p}_2 \\ = i\hbar \hat{x}_1 \hat{p}_2 - i\hbar \hat{x}_2 \hat{p}_1 \\ = i\hbar(\hat{x}_1 \hat{p}_2 - \hat{x}_2 \hat{p}_1) = i\hbar \hat{M}_3$$

Một cách tương tự ta có các hệ thức:

$$\begin{cases} [\hat{M}_1, \hat{M}_2] = i\hbar \hat{M}_3 \\ [\hat{M}_2, \hat{M}_3] = i\hbar \hat{M}_1 \\ [\hat{M}_3, \hat{M}_1] = i\hbar \hat{M}_2 \end{cases}$$

32. Chứng minh [\hat{M}^2, \hat{M}_i] = 0

Cho biết $\hat{M}^2 = \hat{M}_1^2 + \hat{M}_2^2 + \hat{M}_3^2$; \hat{M}_i có thể là $\hat{M}_1, \hat{M}_2, \dots$

Trả lời

Ta xét cụ thể trường hợp \hat{M}_i là \hat{M}_1

$$[\hat{M}^2, \hat{M}_1] = [\hat{M}_1^2 + \hat{M}_2^2 + \hat{M}_3^2, \hat{M}_1] \quad \text{hay} \\ = [\hat{M}_1 \hat{M}_1 + \hat{M}_2 \hat{M}_2 + \hat{M}_3 \hat{M}_3, \hat{M}_1]$$

áp dụng các móc Lie thông thường dạng [$\hat{A} \hat{B}, \hat{C}$] sẽ có:

$$= [\hat{M}_1 \hat{M}_1, \hat{M}_1] + [\hat{M}_2 \hat{M}_2, \hat{M}_1] + [\hat{M}_3 \hat{M}_3, \hat{M}_1] \\ = \hat{M}_1 [\hat{M}_1, \hat{M}_1] + [\hat{M}_1 \hat{M}_1] \hat{M}_1 + \hat{M}_2 [\hat{M}_2, \hat{M}_1] + [\hat{M}_2, \hat{M}_1] \hat{M}_2 \\ + \hat{M}_3 [\hat{M}_3, \hat{M}_1] + [\hat{M}_3, \hat{M}_1] \hat{M}_3$$

Sử dụng kết quả đã chứng minh ở bài **1.30** và **1.31** sẽ dẫn tới kết quả:

$$[\hat{M}^2, \hat{M}_1] = -i\hbar \cancel{\hat{M}_2} \hat{M}_3 - i\hbar \hat{M}_3 \cancel{\hat{M}_2} + i\hbar \cancel{\hat{M}_3} \hat{M}_2 + i\hbar \hat{M}_2 \cancel{\hat{M}_3}$$

Vậy [\hat{M}^2, \hat{M}_1] = 0 hay viết dưới dạng tổng quát: [\hat{M}^2, \hat{M}_i] = 0.

33. Chứng minh các hệ thức giao hoán sau:

$$a) [\hat{J}_1, \hat{J}_2] = i\hbar \hat{J}_3$$

$$b) [\hat{J}^2, \hat{J}_1] = 0$$

$$\text{Với } \hat{J}^2 = \hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 + \hat{J}_3^2; \hat{J} = \hat{M} + \hat{S}$$

Trả lời

$$\begin{aligned} a) [\hat{J}_1, \hat{J}_2] &= [\hat{M}_1 + \hat{S}_1, \hat{J}_2]. \text{ Sử dụng dạng } [\hat{A} + \hat{B}, \hat{C}] \text{ sẽ có:} \\ &= [\hat{M}_1, \hat{J}_2] + [\hat{S}_1, \hat{J}_2] \quad \text{hay} \\ &= [\hat{M}_1, \hat{M}_2 + \hat{S}_2] + [\hat{S}_1, \hat{M}_2 + \hat{S}_2]. \end{aligned}$$

Từ dạng $[\hat{A}, \hat{B} + \hat{C}]$ ta cũng có:

$$\begin{aligned} &= [\hat{M}_1, \hat{M}_2] + [\hat{M}_1, \hat{S}_2] + [\hat{S}_1, \hat{M}_2] + [\hat{S}_1, \hat{S}_2] \\ &= i\hbar \hat{M}_3 + 0 + 0 + i\hbar \hat{S}_3 \\ &= i\hbar(\hat{M}_3 + \hat{S}_3) = i\hbar \hat{J}_3 \end{aligned}$$

$$\text{Vậy: } \left\{ \begin{array}{l} [\hat{J}_1, \hat{J}_2] = i\hbar \hat{J}_3 \\ [\hat{J}_2, \hat{J}_3] = i\hbar \hat{J}_1 \\ [\hat{J}_3, \hat{J}_1] = i\hbar \hat{J}_2 \end{array} \right.$$

b) Cũng bằng cách sử dụng các dạng móc Lie quen thuộc ta tiến hành khảo sát hệ thức:

$$\begin{aligned} [\hat{J}^2, \hat{J}_1] &= [\hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 + \hat{J}_3^2, \hat{J}_1] \\ &= [\hat{J}_1^2, \hat{J}_1] + [\hat{J}_2^2, \hat{J}_1] + [\hat{J}_3^2, \hat{J}_1] \quad \text{hay} \\ &= [\hat{J}_1 \hat{J}_1, \hat{J}_1] + [\hat{J}_2 \hat{J}_2, \hat{J}_1] + [\hat{J}_3 \hat{J}_3, \hat{J}_1] \end{aligned}$$

Dựa vào dạng $[\hat{A} \hat{B}, \hat{C}]$ ta viết:

$$= \hat{J}_1 [\hat{J}_1, \hat{J}_1] + [\hat{J}_1, \hat{J}_1] \hat{J}_1 + \hat{J}_2 [\hat{J}_2, \hat{J}_1] + [\hat{J}_2, \hat{J}_1] \hat{J}_2 + \hat{J}_3 [\hat{J}_3, \hat{J}_1] + [\hat{J}_3, \hat{J}_1] \hat{J}_3$$

Sử dụng kết quả thu được ở bài 1.25 ta có:

$$= 0 + 0 - i\hbar \hat{J}_3 - i\hbar \hat{J}_3 + i\hbar \hat{J}_2 + i\hbar \hat{J}_2$$

$$\text{Vậy: } \left\{ \begin{array}{l} [\hat{J}^2, \hat{J}_1] = 0 \\ [\hat{J}^2, \hat{J}_2] = 0 \\ [\hat{J}^2, \hat{J}_3] = 0 \end{array} \right.$$

- 34.** Hãy chứng minh rằng mômen động lượng thành phần hình chiếu trên trục z và mômen động lượng bình phương tổng đều giao hoán với toán tử Hamilton viết cho nguyên tử hydro. Từ kết quả thu được hãy cho biết ý nghĩa.

Trả lời

Từ lí thuyết của cơ học lượng tử ta biết toán tử mômen động hình chiếu có dạng: $\hat{M}_z = -i\hbar \frac{d}{dz}$, nhưng bài toán hydro được thực hiện trong tọa độ cầu nên:

$$\hat{M}_z = -i\hbar \frac{d}{d\varphi}$$

Mặt khác, toán tử Hamilton viết cho nguyên tử hydro:

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

Ta loại bỏ $\hat{U} = U$ vì không có biến số φ . Toán tử Laplace ∇^2 trong tọa độ cầu có phần biến số theo r và theo θ, φ . Trong trường hợp này ta chỉ chú ý đến phần có chứa biến số φ , nghĩa là:

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

Thực hiện phép giao hoán tử giữa toán tử \hat{M}_z và \hat{H} như sau:

$$[\hat{M}_z, \hat{H}]f = \hat{M}_z \hat{H}f - \hat{H} \hat{M}_z f. \text{ Quả vậy:}$$

$$\begin{aligned} \hat{M}_z \hat{H}f &= -i\hbar \frac{d}{d\varphi} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right) \right] f \\ &= \frac{i\hbar^3}{2m} \frac{\partial}{\partial\varphi} \left[\left(\frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right) \right] f \\ &= \frac{i\hbar^3}{2m} \cdot \frac{1}{\sin^2\theta} \cdot \frac{\partial^3 f}{\partial\varphi^3} \\ \hat{H} \hat{M}_z f &= -\frac{i\hbar^2}{2m} \cdot \frac{1}{\sin^2\theta} \cdot \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial\varphi} \right) f \\ &= \frac{i\hbar^3}{2m} \cdot \frac{1}{\sin^2\theta} \cdot \frac{\partial^3 f}{\partial\varphi^3} \end{aligned}$$

So sánh kết quả thu được ta có:

$$\hat{M}_z \hat{H} - \hat{H} \hat{M}_z = 0$$

Vậy \hat{M}_z giao hoán với \hat{H} .

Để chứng minh toán tử \hat{M}^2 giao hoán với \hat{H} ta thực hiện các bước như sau:

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

Khi \hat{M}_x^2 hoặc \hat{M}_y^2 và \hat{M}_z^2 giao hoán với \hat{H} thì có nghĩa \hat{M}^2 cũng giao hoán với \hat{H} .

$$\text{Quả vậy: } [\hat{M}_x^2, \hat{H}] = [\hat{M}_x \hat{M}_x, \hat{H}] = \hat{M}_x [\hat{M}_x, \hat{H}] + [\hat{M}_x, \hat{H}] \hat{M}_x$$

Chúng ta vừa chứng minh được giữa \hat{M}_x và \hat{H} là giao hoán với nhau nên \hat{M}_x^2 và \hat{H} cũng giao hoán với nhau. Thực vậy:

$$\hat{M}_x [\hat{M}_x, \hat{H}] + [\hat{M}_x, \hat{H}] \hat{M}_x = \hat{M}_x [0] + [0] \hat{M}_x = 0$$

Bằng cách tương tự ta cũng có:

$$[\hat{M}_y^2, \hat{H}] = 0$$

và $[\hat{M}_z^2, \hat{H}] = 0$

Điều này dẫn đến: $[\hat{M}^2, \hat{H}] = 0$.

Như thế toán tử bình phương tổng mômen động lượng và toán tử Hamilton viết cho nguyên tử H ở tọa độ cầu giao hoán với nhau. Khi \hat{M}_z , \hat{M}^2 , \hat{H} giao hoán với nhau, có nghĩa là giá trị mômen tổng bình phương và mômen hình chiếu động lượng cũng như giá trị năng lượng sẽ đồng thời xác định. Điều này sẽ được vận dụng khi khảo sát nguyên tử hydro trong trường xuyên tâm.

35. Cho hàm sóng $\phi_m(\varphi) = e^{im\varphi}$ và $\phi_{-m} = e^{-im\varphi}$ đều là hàm riêng của toán tử

$\hat{A} = \frac{d^2}{d\varphi^2}$, ở đây m là số thực. Dựa vào phương trình hàm riêng và trị riêng:

$\frac{d^2\phi(\varphi)}{d\varphi^2} = -m^2\phi(\varphi)$ hãy chứng minh tổ hợp tuyến tính các hàm riêng đã cho cũng là

hàm riêng của toán tử \hat{A} và trị riêng có giá trị là $-m^2$.

Trả lời

Theo đầu bài: $\frac{d^2\phi(\varphi)}{d\varphi^2} = -m^2\phi(\varphi)$,

Ta lập tổ hợp tuyến tính $\phi(\varphi) = c_1\phi_m(\varphi) + c_2\phi_{-m}(\varphi)$

Khi \hat{A} tác dụng lên $\phi(\varphi)$ ta có:

$$\begin{aligned} \frac{d^2\phi(\varphi)}{d\varphi^2} &= \frac{d^2}{d\varphi^2}(c_1\phi_m + c_2\phi_{-m}) \\ &= \frac{d^2}{d\varphi^2}(c_1e^{im\varphi} + c_2e^{-im\varphi}) \end{aligned}$$

Thực hiện phép lấy đạo hàm bậc 2 theo φ ta có:

$$\begin{aligned} &= i^2m^2c_1e^{im\varphi} + i^2m^2c_2e^{-im\varphi} \\ &= -m^2(c_1e^{im\varphi} + c_2e^{-im\varphi}) \\ &= -m^2\phi(\varphi) \end{aligned}$$

Vậy tổ hợp tuyến tính của 2 hàm riêng $\phi_m(\varphi)$ và $\phi_{-m}(\varphi)$ cũng là hàm riêng của toán tử \hat{A} và $-m^2$ là trị riêng của toán tử này.

36. Cho các hàm riêng mô tả chuyển động của vi hạt theo vòng tròn với bán kính a có dạng:

$$\psi_m(\theta) = (2\pi)^{-1/2} e^{im\theta}$$

ở đây $m = 0; \pm 1; \pm 2 \dots$. Góc θ biến đổi $0 \leq \theta \leq 2\pi$. Hãy chứng minh các hàm riêng này lập thành một hệ trực chuẩn.

Trả lời

Hai hàm này là trực chuẩn khi:

$$\int_0^{2\pi} \psi_m^*(\theta) \psi_n(\theta) d\theta = \delta_{mn} = \begin{cases} 0 & \text{khi } m \neq n \\ 1 & \text{khi } m = n \end{cases}$$

Quả vậy khi thay hàm $\psi_m(\theta)$ ta có:

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} \psi_m^*(\theta) \psi_m(\theta) d\theta &= \int_0^{2\pi} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} e^{im\theta} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} e^{-in\theta} d\theta = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{im\theta} e^{-in\theta} d\theta \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i(m-n)\theta} d\theta \end{aligned}$$

áp dụng định lý Euler: $e^{i\varphi} = \cos\varphi + i\sin\varphi$, ta có:

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} \psi_m^*(\theta) \psi_m(\theta) d\theta &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} [\cos(m-n)\theta + i\sin(m-n)\theta] d\theta \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos(m-n)\theta d\theta + \frac{i}{2\pi} \int_0^{2\pi} \sin(m-n)\theta d\theta \end{aligned}$$

Theo đầu bài $0 \leq \theta \leq 2\pi$ nên:

– Khi $m \neq n$ hai dạng tích phân đều bằng 0:

$$\int_0^{2\pi} \cos(m-n)\theta d\theta = \frac{1}{(m-n)} \sin(m-n)\theta \Big|_0^{2\pi} = 0 - 0 = 0$$

$$\text{và} \quad \int_0^{2\pi} \sin(m-n)\theta d\theta = -\frac{1}{(m-n)} \cos(m-n)\theta \Big|_0^{2\pi} = 1 - 1 = 0$$

– Khi $m = n$ thì tổng hai tích phân bằng 1:

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos 0 d\theta = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} 1 d\theta = \frac{1}{2\pi} (2\pi - 0) = 1$$

$$\text{và} \quad \frac{i}{2\pi} \int_0^{2\pi} \sin 0 d\theta = \frac{i}{2\pi} \int_0^{2\pi} 0 d\theta = 0$$

Vậy kết quả cuối cùng có thể biểu diễn như sau:

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos(m-n)\theta d\theta + \frac{i}{2\pi} \int_0^{2\pi} \sin(m-n)\theta d\theta = \begin{cases} 0 & \text{khi } m \neq n \\ 1 & \text{khi } m = n \end{cases}$$

$$\text{hay tổng quát hơn:} \quad \int_0^{2\pi} \psi_m^*(\theta) \psi_n(\theta) d\theta = \delta_{mn} = \begin{cases} 0 & \text{khi } m \neq n \\ 1 & \text{khi } m = n \end{cases}$$

Đó là điều cần chứng minh.

37. Cho toán tử động năng \hat{T}_x và động lượng \hat{p}_x đối với hệ vi hạt chuyển động trong giếng thế 1 chiều. Hỏi 2 đại lượng T_x và p_x có đồng thời xác định hay không?

Trả lời

Muốn xem hai đại lượng cơ học có đồng thời xác định hay không ta phải xem hai toán tử tương ứng có giao hoán hay không? Từ luận cứ này ta xét $[\hat{T}_x, \hat{p}_x]$

Đối với vi hạt chuyển động trong giếng thế 1 chiều thì:

$$\begin{aligned}\hat{T}_x &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}; \quad \hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx} \quad \text{và} \quad \psi(x) \\ \hat{T}_x \hat{p}_x \psi(x) &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right) \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \psi \right) = \frac{i\hbar^3}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \left(\frac{d\psi}{dx} \right) \\ &= \frac{i\hbar^3}{2m} \frac{d^3\psi}{dx^3} \\ \hat{p}_x \hat{T}_x \psi(x) &= \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \right) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi \right) = \frac{i\hbar^3}{2m} \frac{d}{dx} \left(\frac{d^2\psi}{dx^2} \right) \\ &= \frac{i\hbar^3}{2m} \frac{d^3\psi}{dx^3}\end{aligned}$$

$$\text{Nhu vậy: } \hat{T}_x \hat{p}_x \psi_x - \hat{p}_x \hat{T}_x \psi_x = 0$$

hay $[\hat{T}_x, \hat{p}_x] = 0$, nghĩa là \hat{T}_x và \hat{p}_x giao hoán với nhau, nên T_x và p_x đồng thời xác định.

- 38.** Hãy xác định độ bất định về động lượng và tốc độ cho một electron khi nó chuyển động trong một vùng không gian theo một chiều xác định (giả sử theo chiều x của tọa độ) với độ rộng bằng cỡ đường kính của nguyên tử $\sim 1 \text{ \AA}$.

Trả lời

Theo hệ thức bất định Heisenberg:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \hbar$$

$$\Delta p_x = \frac{\hbar}{\Delta x} = \frac{1,055 \cdot 10^{-24} \text{ J}\cdot\text{s}}{1 \cdot 10^{-10} \text{ m}} = 1,055 \cdot 10^{-24} \text{ kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$$

Ta lại biết: $\Delta p_x = m_e \cdot \Delta v_x$. Từ đó suy ra:

$$\Delta v_x = \frac{\Delta p_x}{m_e} = \frac{1,055 \cdot 10^{-24} \text{ kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}}{9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}} = 11,6 \cdot 10^5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$$

Từ kết quả thu được rõ ràng tốc độ của electron là xác định được, trái lại giá trị động lượng lại bất định. Như thế 2 đại lượng này không đồng thời xác định.

- 39.** Hãy tính bước sóng liên kết de Broglie cho các trường hợp sau:

- Một vật có khối lượng 1,0 g chuyển động với tốc độ $1,0 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$.
- Đối với vật thể cũng có khối lượng như thế, nhưng chuyển động với tốc độ $1000 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$.
- ở nhiệt độ phòng, một nguyên tử He chuyển động với vận tốc $1000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Cho He = 4,003.

Trả lời

áp dụng hệ thức de Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \text{ ta sẽ thu được các giá trị } \lambda \text{ như sau:}$$

$$\text{a) } \lambda = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}}{1,0 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ ms}^{-1}} = 6,6 \cdot 10^{-29} \text{ m}$$

$$\text{b) } \lambda = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}}{1,0 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot 1,0 \cdot 10^5 \text{ ms}^{-1}} = 6,6 \cdot 10^{-36} \text{ m}$$

$$\text{c) } \lambda = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}}{4,003 \cdot 1,660^{-27} \text{ kg} \cdot 1,0 \cdot 10^3 \text{ ms}^{-1}} = 0,997 \cdot 10^{-10} \text{ m} \sim 1 \text{ \AA}$$

Các kết quả của λ thu được đã chỉ rõ đối với trường hợp a, b bước sóng là quá nhỏ nên hệ thức de Broglie không có ý nghĩa, còn đối với trường hợp c) thì giá λ cỡ kích thước nguyên tử nên biểu thức này có ý nghĩa.

40. Dựa vào nguyên lí bất định của Heisenberg hãy cho biết độ biến thiên năng lượng ΔE và thời gian Δt thuộc một hệ lượng tử có đồng thời xác định không ?

Trả lời

Hệ Heisenberg $\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \hbar$ đã chỉ ra rằng biến thiên của động lượng Δp_x và toạ độ Δx không đồng thời xác định. Để khảo sát 2 đại lượng ΔE và Δt ta xuất phát từ:

$$E = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{(mv)^2}{2m} = \frac{p^2}{2m} \text{ hay}$$

$$dE = \frac{p}{m} dp = v dp \quad \text{do } p = mv.$$

Mặt khác ta lại biết:

$$v = \frac{dx}{dt} \text{ do vậy } dE = \frac{dx}{dt} dp_x \text{ hay } dE dt = dx dp_x.$$

Sự biến thiên của E và t có thể được biểu diễn bằng:

$$\Delta E \Delta t = \Delta x \Delta p_x. \text{ Như vậy } \Delta E \Delta t \geq \hbar.$$

Biểu thức cuối cùng đã chỉ rõ độ biến thiên của năng lượng và thời gian thuộc một hệ lượng tử là không đồng thời xác định.

41. Biết ngưỡng quang điện đối với kim loại vonfram (W) có bước sóng $\lambda_0 = 2300 \text{ \AA}$. Hãy xác định bước sóng λ theo \AA của ánh sáng tới đập vào bề mặt kim loại W để làm bật electron ra, biết rằng ánh sáng chiếu vào kim loại có năng lượng tối đa bằng 1,5 eV.

$$\text{Cho } h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s; } c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$$

Trả lời

áp dụng hệ thức đối với hiệu ứng quang điện ta có:

$$T = E = h(\nu - \nu_0) = hc \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0} \right) \quad \text{hoặc} \quad \frac{1}{\lambda} = \frac{E}{hc} + \frac{1}{\lambda_0}$$

$$hc = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1} = 1,986 \cdot 10^{-25} \text{ J.m}$$

$$N_A hc = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 1,986 \cdot 10^{-25} \text{ J.m} = 0,1196 \text{ J.mmol}^{-1}$$

Vậy: $E = \frac{1,986 \cdot 10^{-25} \text{ J.m}}{\lambda}$;

$$E (\text{mol}) = \frac{0,1196 \text{ J.m.mol}^{-1}}{\lambda}$$

Các giá trị E và E (mol) thu được ở bảng sau:

N ^o	λ (m)	E (J)	E (kJ.mol ⁻¹)
a	$600 \cdot 10^{-9}$	$3,31 \cdot 10^{-19}$	199,0
b	$550 \cdot 10^{-9}$	$3,61 \cdot 10^{-19}$	218,0
c	$400 \cdot 10^{-9}$	$4,97 \cdot 10^{-19}$	299,0
d	$200 \cdot 10^{-9}$	$9,93 \cdot 10^{-19}$	598,0
e	$1,5 \cdot 10^{-10}$	$1,32 \cdot 10^{-15}$	$7,98 \cdot 10^6$
f	$1 \cdot 10^{-2}$	$1,99 \cdot 10^{-23}$	0,012

44. Một đèn natri phát ra ánh sáng vàng ứng với bước sóng bằng 550 nm. Hỏi liệu có bao nhiêu photon sẽ phát ra trong một giây nếu công suất của đèn lần lượt bằng:

- 1,0 W;
- 100 W.

Trả lời

Ta biết rằng công suất chính là năng lượng trong một đơn vị thời gian. Theo đơn vị SI thì:

$$W = \frac{\text{kg m}^2 \text{s}^{-2}}{\text{s}} = \frac{\text{J}}{\text{s}} = \text{J.s}^{-1}$$

Theo Planck: $E = hv$

Số photon N phát ra trong một giây sẽ là:

$$p = N \cdot hv.$$

Từ đó N sẽ là: $N = \frac{p}{hv} = \frac{p\lambda}{hc} = \frac{\text{J.s}^{-1}\text{m}}{\text{J.s.m.s}^{-1}} = \text{s}^{-1}$

Kết quả thu được sau khi thay số vào sẽ là:

$$N = \frac{p \cdot \lambda}{6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8} = 5,035 \cdot 10^{24} \cdot p \cdot \lambda$$

- Với $p = 1,0 \text{ W} = 1 \text{ J.s}^{-1}$; $\lambda = 550 \text{ nm} = 550 \cdot 10^{-9} \text{ m}$
 $N = 5,035 \cdot 10^{24} \cdot 1 \cdot 550 \cdot 10^{-9} = 2,77 \cdot 10^{18} \text{ s}^{-1}$
- Với $p = 100 \text{ W} = 100 \text{ J.s}^{-1}$; $\lambda = 550 \cdot 10^{-9} \text{ m}$
 $N = 5,035 \cdot 10^{24} \cdot 10^2 \cdot 550 \cdot 10^{-9} = 2,77 \cdot 10^{20} \text{ s}^{-1}$

Kết quả thu được chỉ rõ ứng với công suất bóng đèn 1 W phát ra ánh sáng có bước sóng bằng 550 nm thì sẽ có số photon phát ra là $2,77.10^{18}$ hạt trong 1 giây. Đối với công suất là 100 W thì số hạt là $2,77.10^{20}$ trong 1 giây.

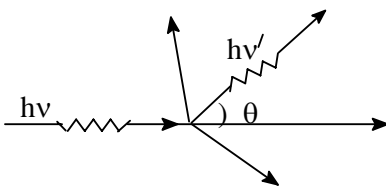
45. Người ta đo được bước sóng khuếch tán $\lambda' = 0,22 \text{ \AA}$ theo hướng làm thành một góc 45° với phương của chùm tia X đập vào nguyên tử thí nghiệm. Hỏi bước sóng λ theo \AA của chùm tia X trong trường hợp này bằng bao nhiêu ?

Trả lời

Theo đầu bài thì đó là thí nghiệm minh họa cho hiệu ứng Compton.

Với hiệu ứng Compton người ta đã chứng minh được biểu thức như sau:

$$\lambda' - \lambda = \frac{h}{mc} (1 - \cos\theta) = 2 \frac{h}{mc} \sin^2 \frac{\theta}{2}$$



λ' là bước sóng khuếch tán
 λ là bước sóng của chùm tia X chiếu tới.

Vậy biểu thức trên có thể viết:

$$\lambda = \lambda' - \frac{h}{mc} 2 \sin^2 \frac{\theta}{2}$$

Với $\lambda' = 0,22 \text{ \AA} = 0,22.10^{-10} \text{ m}$;

$$\theta = 45^\circ$$

$$\frac{h}{mc} = \frac{6,62.10^{-34} \text{ J.s}}{9,1.10^{-31} \text{ kg} \cdot 3.10^8 \text{ m.s}^{-1}} = 2,425.10^{-12} \text{ m}$$

Thay các giá trị bằng số vào biểu thức trên ta có:

$$\lambda = 0,22.10^{-10} \text{ m} - 2.2,425.10^{-12} \text{ m} \sin^2 \frac{45}{2}$$

$$= 0,216.10^{-10} \text{ m}$$

Vậy: $\lambda = 0,216 \text{ \AA}$.

46. Cho biết một electron chuyển động trong một trường với hiệu điện thế $U = 1.000$ Von. Hãy xác định bước sóng liên kết de Broglie λ (\AA) là bao nhiêu ?

Trả lời

Khi electron chuyển động trong điện trường ta có thể biểu diễn dưới dạng biểu thức sau:

$$E = q.U$$

và $T = E = \frac{1}{2}mv^2$

hay $\frac{1}{2}mv^2 = q.U$

hoặc $v^2 = \frac{2qU}{m}$

Sóng liên kết de Broglie là:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{(2mqU)^{1/2}}$$

ở đây: $qU = 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 1000 \text{ J}$.

Thay số vào biểu thức ta được:

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}}{(2 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 10^3 \text{ J})^{1/2}} \\ &= 3,88 \cdot 10^{-11} \text{ m} = 0,388 \cdot 10^{-10} \text{ m} \end{aligned}$$

Vậy: $\lambda = 0,388 \text{ \AA}$.

1.3 Bài tập chưa có lời giải

47. Thực hiện phép tính $\hat{A}f = g$ với các giá trị của toán tử \hat{A} và hàm $f(x)$ cho ở bảng dưới đây:

N ^o	\hat{A}	$f(x)$	N ^o	\hat{A}	$f(x)$
a	$\sqrt{\quad}$	x^4	c	$\int_0^1 dx$	$x^3 - 2x + 3$
b	$\frac{d^3}{dx^3} + x^3$	e^{-ax}	d	$\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2}$	$x^3y^2z^4$

Hướng dẫn: Thực hiện phép tính $\hat{A}f(x) = g(x)$ sẽ dẫn đến kết quả.

48. Hãy cho biết toán tử \hat{A} là tuyến tính hay không, khi thực hiện các phép tính sau đây:

- $\hat{A}f(x) = [f(x)]^2$,
- $\hat{A}f(x) = f^*(x)$, $f^*(x)$ là hàm liên hợp phức của $f(x)$
- $\hat{A}f(x) = 0$, Nhân hàm $f(x)$ với 0
- $\hat{A}f(x) = [f(x)]^{-1}$, Phép nghịch đảo của hàm $f(x)$
- $\hat{A}f(x) = f(0)$, Hàm $f(x)$ khi $x=0$
- $\hat{A}f(x) = \ln f(x)$

Hướng dẫn: Thực hiện phép tính theo định nghĩa của toán tử tuyến tính:

$$\hat{A}[c_1f_1(x) + c_2f_2(x)] = c_1\hat{A}f_1(x) + c_2\hat{A}f_2(x)$$

ĐS. a); b); d); f): \hat{A} không phải là toán tử tuyến tính;

c); e): \hat{A} là toán tử tuyến tính.

49. Hãy tìm các trị riêng khi toán tử \hat{A} tác dụng lên hàm riêng $f(x)$ cho dưới đây:

N ^o	\hat{A}	$f(x)$	N ^o	\hat{A}	$f(x)$
a	$\frac{d^2}{dx^2}$	$\cos\omega x$	c	$\frac{d^2}{dx^2} + 2\frac{d}{dx} + 3$	$e^{\alpha x}$
b	$\frac{d}{dt}$	$e^{i\omega t}$	d	$\frac{d}{dy}$	x^2e^{6y}

ĐS. a) $-\omega^2$; c) $\alpha^2 + 2\alpha + 3$

b) $i\omega$; d) 6

50. Hàm số $f(x) = 7.e^{-3x}$ được coi là hàm riêng của toán tử $\hat{u} = \frac{d}{dx}$. Hãy tìm trị riêng trong trường hợp này.

ĐS. -3

51. Hãy thực hiện phép giao hoán tử với hàm $f(x)$ cho các trường hợp sau:

a) $[\hat{h}, \hat{A}] f$ biết $\hat{h} = x^2 - \frac{d^2}{dx^2}$; $\hat{A} = x - \frac{d}{dx}$

b) $[\hat{h}, \hat{B}] f$ biết $\hat{h} = x^2 - \frac{d^2}{dx^2}$; $\hat{B} = x + \frac{d}{dx}$

ĐS. a) $2\hat{A}$

b) $-2\hat{B}$

52. Cho biết toán tử $\hat{h} = x^2 - \frac{d^2}{dx^2}$ hãy chứng minh hàm số $f(x) = e^{-x^2/2}$ là hàm riêng của toán tử \hat{h} đã cho và cho biết trị riêng tương ứng bằng bao nhiêu.

ĐS. $f(x)$ là hàm riêng
+ 1 là trị riêng

53. Hãy chứng minh hàm $\psi(x) = 8.e^{4x}$ là hàm riêng của toán tử $\frac{d}{dx}$. Cho biết trị riêng thu được bằng bao nhiêu?

ĐS. $\psi(x)$ là hàm riêng
Trị riêng là 4

54. Hãy chứng minh các hệ thức giao hoán sau đây:

a) $[\hat{M}_1, \hat{p}_2] = i\hbar \hat{p}_3$

b) $[\hat{S}_1, \hat{S}_2] = i\hbar \hat{S}_3$

Từ các kết quả thu được hãy cho biết nhận xét.

55. Khảo sát tính chất sóng cho 2 loại vật thể với các thông số sau đây:

a) Tính độ dài bước sóng theo m cho một proton với khối lượng bằng $1,67.10^{-24}$ g, khi chuyển động có động năng bằng 1000 eV.

b) Cũng câu hỏi này áp dụng cho một chiếc xe tải nặng 1 tấn chuyển động với tốc độ 100 km/giờ.

Từ các giá trị λ tìm được hay rút ra các kết luận cần thiết.

ĐS. a) λ (proton) = $9,1.10^{-13}$ m có ý nghĩa

b) λ (xe) = $2,38.10^{-38}$ m không có ý nghĩa

56. Hãy cho biết những hàm cho dưới đây thì hàm nào là hàm riêng của toán tử $\frac{d^2}{dx^2}$?

a) e^{ikx} ;

b) $\cos kx$;

c) k

- d) kx ; e) e^{-ax}

ĐS. a); b); c) và d) là hàm riêng
e) không phải là hàm riêng.

57. Tính giá trị trung bình của động năng cho một vi hạt khi chuyển động được mô tả bằng một hàm sóng ψ có dạng:

$$\psi = (\cos\chi)e^{ikx} + (\sin\chi)e^{-ikx}$$

Với χ là tham số.

$$\text{ĐS. } \langle T \rangle = \frac{k^2 \hbar^2}{2m}$$

58. Người ta dùng đèn He chiếu một chùm bức xạ tử ngoại với bước sóng $\lambda=58,4$ nm lên một mẫu kripton thì thấy chùm electron bật ra khỏi kripton và chuyển động với tốc độ $v = 1,59 \cdot 10^6$ m.s⁻¹. Hãy xác định thế ion hoá của kripton.

Cho $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s; $m = 9,1 \cdot 10^{-31}$ kg

$$\text{ĐS. } I = 2,25 \cdot 10^{-18} = 14,0 \text{ eV}$$

59. Để làm bứt electron ra khỏi bề mặt kim loại xesi (Cs) người ta phải tiêu tốn một công bằng 2,64 eV. Hãy xác định động năng và tốc độ của electron bật ra khi chiếu sáng vào Cs có bước sóng lần lượt là:

- a) 700 nm
b) 300 nm

ĐS. a) electron không bị bật ra.
b) $T = 3,19 \cdot 10^{-19}$ J
 $v = 837$ km.s⁻¹

60. a) Hãy xác định độ bất định nhỏ nhất về tốc độ của một quả bóng có khối lượng bằng 500 gam, biết rằng nó ở một vị trí nào đó trong không gian có một khoảng là 1 μ m trên một dụng cụ chơi bóng.

b) Một viên đạn có khối lượng là 5 gam được bắn đi với tốc độ vào khoảng 35.000.001 và 35.000.000 m.s⁻¹. Hãy xác định độ bất định nhỏ nhất về vị trí của viên đạn này.

$$\text{ĐS. a) } \Delta v_x = 0,55 \cdot 10^{-28} \text{ m.s}^{-1}$$

$$\text{b) } \Delta q_x = 0,5 \cdot 10^{-27} \text{ m}$$

61. Hãy chứng minh rằng nếu b là trị riêng của toán tử \hat{B} thì b^n cũng là trị riêng của toán tử \hat{B} .

62. Cho toán tử $\hat{x} = x$; toán tử $\hat{u} = \frac{d}{dx}$ và hàm số $f(x) = e^{-x^2}$. Hãy thực hiện phép giao hoán tử $[\hat{x}, \hat{u}]$. Từ kết quả thu được cho biết nhận xét.

Hướng dẫn. Thực hiện phép $\hat{x} \hat{u}$ và $\hat{u} \hat{x}$.

Chương 2. Áp dụng cơ học lượng tử vào cấu trúc nguyên tử

Lâm Ngọc Thiềm

Lê Kim Long

Giáo trình nhập môn hóa lượng tử

NXB Đại học quốc gia Hà Nội 2006.



Từ khoá: Cấu tạo nguyên tử, cơ học lượng tử.

Tài liệu trong Thư viện điện tử ĐH Khoa học Tự nhiên có thể được sử dụng cho mục đích học tập và nghiên cứu cá nhân. Nghiêm cấm mọi hình thức sao chép, in ấn phục vụ các mục đích khác nếu không được sự chấp thuận của nhà xuất bản và tác giả.

Mục lục

Chương 2	Áp dụng cơ học lượng tử vào cấu tạo nguyên tử.....	2
2.1	Lí thuyết tóm lược.....	2
2.1.1	Electron chuyển động trong giếng thế	2
2.1.2	Bài toán nguyên tử hydro trong trường xuyên tâm.....	3
2.2	Bài tập áp dụng	10

Chương 2

Áp dụng cơ học lượng tử vào cấu tạo nguyên tử

2.1 Lí thuyết tóm lược

Kể từ khi sự áp dụng thành công cơ học lượng tử để khảo sát cấu tạo nguyên tử trong hoá học đã khẳng định tính đúng đắn của lí thuyết lượng tử. Trong chương này chúng ta đề cập tới một số hệ lượng tử hoá học quan trọng có liên quan đến cấu trúc nguyên tử (Hệ quay tử cứng nhắc và dao động tử điều hoà được chuyển xuống chương khái quát về phổ phân tử).

2.1.1 Electron chuyển động trong giếng thế

1. Chuyển động của electron trong giếng thế một chiều

Phương trình Schrödinger trong trường hợp này có dạng:

Giải phương trình vi phân ta có:

– Hàm sóng $\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin n \frac{\pi}{L} x$

– Năng lượng $E_n = n^2 \frac{h^2}{8mL^2}$;

$n = 1, 2, 3, \dots$ số lượng tử chính;

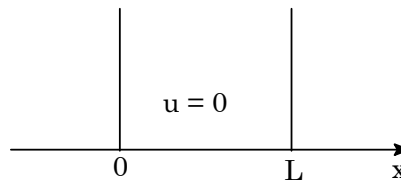
h - hằng số Planck;

m - khối lượng electron;

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E\psi = 0$$

Phương trình Schrödinger trong trường hợp này có dạng:

Giải phương trình vi phân ta có:



– Hàm sóng $\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi}{L} x$

– Năng lượng $E_n = n^2 \frac{h^2}{8mL^2}$;

$n = 1, 2, 3, \dots$ số lượng tử chính;

h - hằng số Planck;

m - khối lượng electron;

L - chiều rộng giếng thế.

2. Chuyển động của electron trong giếng thế 3 chiều

– Hàm sóng: $\psi_{n_x, n_y, n_z}(x, y, z) = \psi_{n_x}(x) \psi_{n_y}(y) \psi_{n_z}(z)$

với: $\psi_{n_x}(x) = \sqrt{\frac{2}{L_x}} \sin n_x \frac{\pi}{L_x} x$

$$\psi_{n_y}(y) = \sqrt{\frac{2}{L_y}} \sin n_y \frac{\pi}{L_y} y$$

$$\psi_{n_z}(z) = \sqrt{\frac{2}{L_z}} \sin n_z \frac{\pi}{L_z} z$$

– Năng lượng $E = E_{n_x} + E_{n_y} + E_{n_z} = \frac{h^2}{8m} \left[\frac{n_x^2}{L_{n_x}^2} + \frac{n_y^2}{L_{n_y}^2} + \frac{n_z^2}{L_{n_z}^2} \right]$

2.1.2 Bài toán nguyên tử hydro trong trường xuyên tâm

1. Môi trường quan giữa tọa độ Descartes và tọa độ cầu

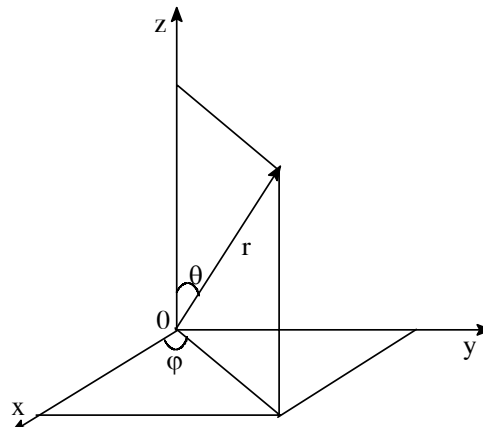
$$z = r \cos \theta$$

$$x = r \sin \theta \cdot \cos \varphi$$

$$y = r \sin \theta \cdot \sin \varphi$$

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

$$d\tau = r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi$$



với: $0 \leq r < \infty$;

$0 \leq \theta \leq \pi$;

$0 \leq \varphi \leq 2\pi$.

2. Phương trình Schrödinger ở trạng thái dừng

$$\hat{H}\psi(r, \theta, \varphi) = E\psi(r, \theta, \varphi)$$

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

với:
$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\nabla_r^2 + \frac{1}{r^2} \Lambda \right) + U$$

trong đó:
$$\nabla_r^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right)$$

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

Sau khi thay các giá trị tương ứng và thực hiện một số phép biến đổi ta thu được 2 phương trình:

– Phương trình góc:
$$\hat{M}^2 Y(\theta, \varphi) = \lambda \hbar^2 Y(\theta, \varphi)$$

– Phương trình bán kính:
$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + r^2 \frac{2m}{\hbar^2} (E - U)R = \lambda R$$

Ở đây toán tử mômen động lượng có dạng:

$$\hat{M}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}; \quad \hat{M}^2 = -\hbar^2 \Lambda$$

Các hệ thức giao hoán tử:

$$[\hat{M}_z, \hat{M}^2] = 0; [\hat{M}_z, \hat{H}] = 0; [\hat{M}^2, \hat{H}] = 0$$

Giải phương trình góc và bán kính ta thu được các nghiệm sau:

a) Năng lượng:
$$E_n = -\frac{mZ^2 e^4}{2n^2 \hbar^2} k^2 = -13,6 \frac{Z^2}{n^2} \text{ [eV]}$$

b) Hàm sóng:
$$\psi_{n,\ell,m_\ell}(r, \theta, \varphi) = R_{n,\ell}(r) \cdot Y_{\ell,m_\ell}(\theta, \varphi)$$

$$\begin{array}{l} \text{hàm AO} \quad \text{hàm bán kính} \longleftrightarrow \text{hàm góc} \longleftrightarrow \longleftrightarrow \\ n: \quad 1, 2, 3, \dots n \quad \text{số lượng tử chính} \\ \ell: \quad 0, 1, 2, 3, \dots n-1 \quad \text{số lượng tử phụ} \\ m_\ell: \quad 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm \ell \quad \text{số lượng tử từ} \\ k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 9 \cdot 10^9 \frac{\text{J}\cdot\text{m}}{\text{C}^2} \quad \text{là hệ số tỉ lệ trong tương tác tĩnh điện.} \end{array}$$

Các giá trị của hàm $R(x)$, hàm $Y(\theta, \varphi)$ được ghi thành bảng tại phần phụ lục.

c) Hàm toàn phần

$$\Psi_{n,\ell,m_\ell,m_s}(r, \theta, \varphi, \sigma) = \underbrace{\Psi_{n,\ell,m_\ell}(r, \theta, \varphi)}_{\text{hàm AO}} \cdot \underbrace{\chi(\sigma)}_{\text{hàm spin}}$$

$$m_s = \pm \frac{1}{2} \quad \text{Số lượng tử spin}$$

d) Các giá trị mômen động lượng

$$\text{– Mômen động lượng:} \quad M = \sqrt{\ell(\ell+1)}\hbar$$

$$\text{– Mômen động lượng hình chiếu:} \quad M_z = m_\ell \hbar$$

$$\text{– Mômen động lượng spin:} \quad M_s = \sqrt{s(s+1)}\hbar$$

$$\text{– Mômen động lượng toàn phần:} \quad M_{t,p} = \sqrt{J(J+1)}\hbar$$

với: $J = \ell + s$ gọi là số lượng tử nội.

e) Phổ phát xạ nguyên tử của hiđro

$$\frac{1}{\lambda} = \tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n_t^2} - \frac{1}{n_c^2} \right); \quad R_H \text{- hằng số Rydberg}$$

3. Mật độ xác suất tìm thấy vi hạt theo r và θ, φ

a) Theo lí thuyết xác suất

Xác suất có mặt của electron được xác định bằng biểu thức:

$$dp = |\psi|^2 d\tau \quad \text{với} \quad \int \int \psi^2 d\tau = 1$$

Trong thực tế tính toán người ta thường xác định mật độ xác suất có mặt của electron ở một điểm M nào đó trong không gian, tại thời điểm t, trong một đơn vị thể tích dr và được tách riêng thành 2 phần độc lập.

b) Mật độ xác suất theo bán kính

$$D(r) = \frac{dp(r)}{dr} = |R|^2 r^2$$

Xác suất theo r là: $dp(r) = R^* R r^2 dr$

Với điều kiện chuẩn hoá: $\int_0^{\infty} R^* R r^2 dr = 1$

Cũng như $R(r)$, mật độ xác suất $D(r)$ chỉ phụ thuộc vào n và ℓ .

c) Mật độ xác suất theo góc

Đây là sự phân bố mật độ xác suất trong trường xuyên tâm theo một hướng cho trước được xác định bởi góc θ, φ .

$$dp(\theta, \varphi) = Y^* Y \sin\theta d\theta d\varphi = Y^* Y d\Omega$$

$$\frac{dp(\theta, \varphi)}{d\Omega} = D(\theta, \varphi) = Y^* Y = |Y|^2$$

với điều kiện chuẩn hoá $\int_{\theta=0}^{\theta=\pi} \int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} Y^* Y \sin\theta d\theta d\varphi = 1$.

Hàm $Y_{\ell, m_\ell}(\theta, \varphi)$ chỉ phụ thuộc vào các số lượng tử ℓ và m_ℓ , độc lập với số lượng tử chính n.

d) Hàm toàn phần - hàm spin - obitan (ASO)

Khi chú ý đến sự hiệu chỉnh khối lượng m của hệ vi mô theo thuyết tương đối của Einstein trong quá trình giải phương trình Schrödinger, ta thấy xuất hiện số lượng tử spin với giá trị $m_s = \pm \frac{1}{2}$.

Như vậy hàm spin-obitan là:

$$\underbrace{\Psi_{n, \ell, m_\ell, m_s}(r, \theta, \varphi, \sigma)}_{\text{Hàm spin-obitan}} = \underbrace{R_{n, \ell}(x)}_{\text{hàm bán kính}} \cdot \underbrace{Y_{\ell, m_\ell}(\theta, \varphi)}_{\text{hàm góc}} \cdot \underbrace{\chi_{m_s}(\sigma)}_{\text{hàm spin}}$$

$\underbrace{\hspace{15em}}_{\text{hàm AO}}$

4. áp dụng lí thuyết lượng tử cho hệ nguyên tử nhiều electron

Về nguyên tắc, cũng tương tự như trường hợp đối với hệ một electron, nhưng phức tạp về mặt toán học nên người ta phải sử dụng phương pháp gần đúng.

Đối với nguyên tử nhiều electron, người ta giả thiết là mỗi electron chuyển động độc lập với các electron trong một trường trung bình đối xứng cấu tạo bởi hạt nhân nguyên tử và các electron còn lại. Đó là trường tự hợp (SCF - Self Consistent Field).

$$\hat{H}\psi = E \psi$$

với $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_i \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}}$ khi bỏ qua tương tác đẩy giữa các electron thì

toán tử Hamilton có dạng:

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} \quad \text{với} \quad \hat{H}_0 = \sum h_i;$$

h_i là toán tử Hamilton cho từng electron độc lập. Giải bài toán này dẫn tới giá trị năng lượng của hệ là:

$$E = E_1 + E_2 + E_3 \dots E_N$$

Hàm sóng chung mô tả trạng thái cho toàn lớp vỏ là:

$$\Psi = \psi_1 \psi_2 \psi_3 \dots \psi_N$$

Theo nguyên lí bất định Heisenberg người ta không thể vẽ quỹ đạo từng electron trong hệ. Về nguyên tắc chúng ta không thể phân biệt được các hạt trong hệ.

Hàm sóng toàn phần của hệ lượng tử phải là hàm phản đối xứng. Biểu diễn điều này tốt nhất là dưới dạng định thức Slater.

$$\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_{P_1}(\xi_1) & \Psi_{P_1}(\xi_2) & \dots & \Psi_{P_1}(\xi_N) \\ \Psi_{P_2}(\xi_1) & \Psi_{P_2}(\xi_2) & \dots & \Psi_{P_2}(\xi_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \Psi_{P_N}(\xi_1) & \Psi_{P_N}(\xi_2) & \dots & \Psi_{P_N}(\xi_N) \end{vmatrix}$$

ξ_N - tọa độ khái quát bao gồm cả tọa độ không gian và spin;

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$ - hệ số chuẩn hoá của hàm sóng.

Ví dụ hệ có 2 electron thì hàm $\Psi(\xi_1, \xi_2)$ là:

$$\Psi(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi(1)\alpha(1) & \psi(1)\beta(1) \\ \psi(2)\alpha(2) & \psi(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

hay
$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]\psi(1)\psi(2)$$

với hàm spin α ứng với $m_s = +\frac{1}{2}$ và β khi $m_s = -\frac{1}{2}$; ψ là hàm obitan.

5. Cấu hình electron. Số hạng nguyên tử

Thiết lập cấu hình electron của nguyên tử nhiều electron theo các nguyên lí sau: (nguyên lí Pauli, nguyên lí vững bền, quy tắc Hund) đã được trình bày ở phần cấu tạo chất đại cương.

Số hạng nguyên tử. Đối với nguyên tử nhiều electron xuất hiện nhiều tương tác phức tạp, như tương tác đẩy giữa các electron. Russell - Saunders đã lập thành sơ đồ lắp ghép nhằm xác định các trạng thái khả dĩ để giải thích các vạch phổ phát xạ.

– Mômen động lượng obitan tổng của nguyên tử hay ion.

$$\vec{L} = \sum_i \vec{\ell}_i$$

$\vec{\ell}$ - momen động lượng obitan của electron i :

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

$$L = \sum l_i ; \sum l_i - 1 ; \sum l_i - 2 \quad \dots$$

L	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Trạng thái	S	P	D	F	G	H	I	K	L

– Mômen spin tổng của nguyên tử hay ion:

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$$

\vec{s}_i - momen động lượng spin của electron i :

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

$$S = \frac{N}{2} ; \frac{N}{2} - 1 ; \frac{N}{2} - 2 \dots$$

– Hình chiếu của mômen động lượng obitan tổng trên trục z.

$$L_z = M_L \hbar \text{ với } M_L = \sum_i m_{\ell_i}$$

M_L - số lượng tử tổng của toàn nguyên tử;

m_{ℓ_i} - số lượng tử của electron i

$$M_L = L; L - 1; L - 2 \dots$$

– Momen động lượng spin tổng hình chiếu theo một phương:

$$S_z = M_S \hbar \quad \text{với } M_S = \sum m_{s_i}$$

M_S - số lượng tử spin tổng của toàn nguyên tử;

m_{s_i} - số lượng tử spin của electron i.

$$M_S = S; S - 1; S - 2 \dots$$

– Momen toàn phần \vec{J} của toàn nguyên tử:

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

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

J - Số lượng tử nội của nguyên tử hay ion.

Hình chiếu của \vec{J} trên trục z được xác định bằng hệ thức:

$$J_z = M_J \hbar$$

với M_J giá trị số lượng tử nội nhận $2J + 1$ giá trị từ $-J$ đến $+J$.

Số hạng nguyên tử X là nhóm những trạng thái có cùng L và S và được kí hiệu:

$$^{2S+1}X_J$$

(2S+1)- độ bội spin của nguyên tử;

$J = |L - S|$ khi cấu hình electron nhỏ hơn hoặc bằng một nửa số electron thuộc cấu hình electron của nguyên tử khảo cứu. Ngược lại, khi $J = |L + S|$ nếu cấu hình electron lớn hơn một nửa số electron có mặt của AO đang xét.

2.2 Bài tập áp dụng

2.1. Cho hàm sóng $\psi_n(x) = B \sin \frac{i\pi x}{a}$ mô tả chuyển động electron trong giếng thế 1 chiều với chiều rộng là a . Hãy tìm hệ số B của hàm sóng này.

Trả lời

áp dụng điều kiện chuẩn hoá hàm sóng ta có:

$$\begin{aligned} \int_0^a \psi_n^*(x) \psi_n(x) dx &= B^* B \int_0^a \sin^2 \frac{n\pi x}{a} dx = 1 \\ B^2 \frac{1}{2} \int_0^a \left(1 - \cos \frac{2n\pi x}{a} \right) dx &= B^2 \frac{1}{2} \left[\int_0^a dx - \int_0^a \cos \frac{2n\pi x}{a} dx \right] = \\ &= B^2 \frac{1}{2} \left[x - \frac{1}{\frac{2n\pi}{a}} \sin \frac{2n\pi x}{a} \right]_0^a = B^2 \frac{1}{2} \times a = 1 \quad \Rightarrow \quad B = \sqrt{\frac{2}{a}} \end{aligned}$$

2.2. Biết 1 vi hạt chuyển động trong giếng thế 1 chiều với chiều rộng là a . Hãy tính xác suất tìm thấy vi hạt đó trong khoảng từ 0 đến $a/2$.

Trả lời

Xác suất có mặt của vi hạt trong khoảng $x = 0 \div a$ được xác định theo hệ thức:

$$\begin{aligned} P\left(0 \leq x \leq \frac{a}{2}\right) &= \int_0^{a/2} \psi^*(x) \psi(x) dx = \frac{2}{a} \int_0^{a/2} \sin^2 \frac{n\pi x}{a} dx = \\ &= \frac{2}{a} \times \frac{1}{2} \int_0^{a/2} \left(1 - \cos \frac{2n\pi x}{a} \right) dx = \frac{1}{a} \left[\int_0^{a/2} dx - \int_0^{a/2} \cos \frac{2n\pi x}{a} dx \right] = \\ &= \frac{1}{a} \left[x - \frac{1}{\frac{2n\pi}{a}} \sin \frac{2n\pi x}{a} \right]_0^{a/2} = \frac{1}{a} \left[x - \frac{a}{2n\pi} \sin \frac{2n\pi x}{a} \right]_0^{a/2} = \frac{1}{a} \left[\frac{a}{2} - 0 \right] = \frac{1}{2} \end{aligned}$$

2.3. Electron chuyển động trong giếng thế 1 chiều được mô tả bằng hàm $\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a}$ (a - chiều rộng của giếng). Hãy tìm giá trị trung bình của vị trí $\langle x \rangle$ đối với electron.

Trả lời

$$\langle x \rangle = \int_0^a \psi_n^*(x) \hat{x} \psi_n(x) dx$$

$$\text{hay } \langle x \rangle = \frac{2}{a} \int_0^a \sin \frac{n\pi x}{a} x \sin \frac{n\pi x}{a} dx = \frac{2}{a} \int_0^a x \sin^2 \frac{n\pi x}{a} dx$$

$$\text{Sử dụng tích phân: } \int x \sin^2 \alpha x dx = \frac{x^2}{4} - \frac{x \sin 2\alpha x}{4\alpha} - \frac{\cos 2\alpha x}{8\alpha^2}$$

$$\langle x \rangle = \frac{2}{a} \left[\frac{x^2}{4} - \frac{x \sin(2n\pi x/a)}{4n\pi/a} - \frac{\cos(2n\pi x/a)}{8 \times (n\pi/a)^2} \right]_0^a = \frac{2}{a} \left[\frac{x^2}{4} \right]_0^a = \frac{a}{2}$$

Kết quả này chỉ rõ thực tế ta không quan sát thấy electron ở thành giếng ($x = 0$ và a) mà nó tập trung ở đoạn giữa ($x = \frac{1}{2}a$).

2.4. Tính giá trị trung bình của động lượng $\langle p_x \rangle$ của electron chuyển động trong giếng thế 1 chiều (a - độ rộng của giếng thế). Cho $\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x$.

Trả lời

Giá trị trung bình của p_x được xác định bằng hệ thức:

$$\langle p \rangle = \int_0^a \psi_n^*(x) \hat{p}_x \psi_n(x) dx$$

Thay giá trị $\psi_n(x)$ vào ta có:

$$\begin{aligned} \langle p_x \rangle &= \int_0^a \left(\frac{2}{a} \right)^{1/2} \sin \frac{n\pi x}{a} \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \right) \left(\frac{2}{a} \right)^{1/2} \sin \frac{n\pi x}{a} dx \\ &= -i\hbar \frac{2}{a} \int_0^a \sin \frac{n\pi x}{a} \frac{d}{dx} \sin \frac{n\pi x}{a} dx \\ &= -i\hbar \frac{2}{a} \int_0^a \sin \frac{n\pi x}{a} \cos \frac{n\pi x}{a} \times \frac{n\pi}{a} dx \\ &= -i\hbar \frac{2}{a} \times \frac{n\pi}{a} \int_0^a \sin \frac{n\pi x}{a} \cos \frac{n\pi x}{a} dx \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= -i\hbar \frac{2n\pi}{a^2} \frac{1}{2} \int_0^a \sin \frac{2n\pi x}{a} dx \\
&= -i\hbar \frac{n\pi}{a^2} \times \frac{1}{2n\pi/a} \left(-\cos \frac{2n\pi x}{a} \right) \Big|_0^a \\
&= i\hbar \frac{1}{2a} \cos \frac{2n\pi x}{a} \Big|_0^a = 0
\end{aligned}$$

2.5. Hãy tính giá trị trung bình bình phương của động lượng p_x cho electron chuyển động trong giếng thế 1 chiều.

Trả lời

$$\begin{aligned}
\langle p_x^2 \rangle &= \int_0^a \psi_n^*(x) \hat{p}_x^2 \psi_n(x) dx \quad \text{hay} \\
\langle p_x^2 \rangle &= \int_0^a \left(\frac{2}{a} \right)^{1/2} \sin \frac{n\pi x}{a} \left(-\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2} \right) \left(\frac{2}{a} \right)^{1/2} \sin \frac{n\pi x}{a} dx \\
&= -\hbar^2 \frac{2}{a} \int_0^a \sin \frac{n\pi x}{a} \frac{d^2}{dx^2} \left[\sin \frac{n\pi x}{a} \right] dx \\
&= \frac{2n^2 \pi^2 \hbar^2}{a^3} \int_0^a \sin^2 \frac{n\pi x}{a} dx \\
&= \frac{2n^2 \pi^2 \hbar^2}{a^3} \frac{1}{2} \int_0^a \left(1 - \cos \frac{2n\pi x}{a} \right) dx \\
&= \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{a^3} \left(x - \frac{a}{2n\pi} \sin \frac{2n\pi x}{a} \right) \Big|_0^a \\
&= \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{a^2}
\end{aligned}$$

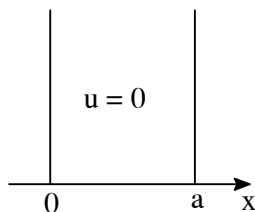
2.6. Cho hàm thử $\psi = x(a-x)$ để mô tả sự chuyển động của vi hạt trong giếng thế một chiều với độ rộng giếng là a .

a) Hãy chứng minh rằng hàm thử ψ thỏa mãn điều kiện biên của bài toán.

b) áp dụng phương pháp biến phân, xác định năng lượng E ở trạng thái cơ bản ứng với điều kiện biên.

c) So sánh kết quả thu được ở câu b) với kết quả khi dùng hàm thực là $E = \frac{\hbar^2}{8ma^2}$ với $n =$

1.



Trả lời

a) Hàm thử $\psi = x(a-x)$

ở điều kiện biên:

$$x = 0 \rightarrow \psi(0) = 0(a - 0) = 0$$

$$x = a \rightarrow \psi(a) = a(a - a) = 0$$

Như vậy hàm thử ψ đã thoả mãn điều kiện biên của bài toán.

b) Theo nguyên lí biến phân ta có:

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi dx}{\int \psi^* \psi dx} = \frac{\int_0^a x(a-x) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right) x(a-x) dx}{\int_0^a x(a-x)x(a-x) dx}$$

Ta lần lượt khai triển biểu thức này.

$$\begin{aligned} \text{Tử số: } & \int_0^a x(a-x) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right) x(a-x) dx \\ & = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_0^a x(a-x) \frac{d^2}{dx^2} (a-x)x dx \end{aligned}$$

Lấy đạo hàm $\frac{d^2}{dx^2} (ax - x^2) = -2$ rồi thay vào biểu thức trên ta có:

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m} \int_0^a (ax - x^2)(-2) dx = +\frac{\hbar^2}{m} \int_0^a (ax - x^2) dx \\ & = +\frac{\hbar^2}{m} \left[\frac{ax^2}{2} - \frac{x^3}{3} \right]_0^a \\ & = +\frac{\hbar^2 a^3}{6m} = \frac{\hbar^2 a^3}{24\pi^2 m} \quad (1) \end{aligned}$$

$$\text{Mẫu số: } \int_0^a (ax - x^2)^2 dx = \int_0^a (a^2 x^2 + x^4 - 2ax^3) dx = \frac{a^5}{30} \quad (2)$$

Kết hợp (1) và (2) dẫn đến $E = \frac{h^2 a^3}{24\pi^2 m} \cdot \frac{30}{a^5} = \frac{5h^2}{4\pi^2 m a^2}$ (3)

c) So sánh giữa việc dùng hàm thử với giá trị:

$$E = \frac{5h^2}{4\pi^2 m a^2} \text{ và hàm thực có } E(t) = \frac{h^2}{8m a^2}, \text{ ta có:}$$

$$\frac{E - E(t)}{E(t)} \cdot 100 = \frac{10 - \pi^2}{\pi^2} \cdot 100 = 1,32\%$$

Như vậy sai số thu được khoảng 1,3%.

2.7. Chứng minh giá trị trung bình của động lượng thành phần p_x bằng không khi electron chuyển động trong giếng thế một chiều với $0 < x < a$.

Cho: $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx}$; $\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin n \frac{\pi}{a} x$

Trả lời

áp dụng biểu thức cho giá trị trung bình ta có:

$\langle p_x \rangle = \int \psi_x^* \hat{p}_x \psi_x dx$ vì hàm $\psi(x)$ đã chuẩn hoá. Thực hiện phép khai triển sẽ có:

$$\begin{aligned} \langle p_x \rangle &= -i\hbar \int_0^a \sqrt{\frac{2}{a}} \sin n \frac{\pi}{a} x \frac{d}{dx} \left(\sqrt{\frac{2}{a}} \sin n \frac{\pi}{a} x \right) dx \\ &= -i\hbar \frac{2n\pi}{a^2} \cdot \frac{1}{2} \int_0^a 2 \sin n \frac{\pi}{a} x \cdot \cos n \frac{\pi}{a} x dx \\ &= -i\hbar \frac{n\pi}{a^2} \int_0^a \sin 2 \frac{n\pi}{a} x dx \quad \text{hay} \\ &= -i\hbar \frac{2n^2 \pi^2}{a^3} \left[-\cos \frac{2n\pi}{a} x \right]_0^a \\ &= -i\hbar \frac{2n^2 \pi^2}{a^3} [1 - 1] = 0 \end{aligned}$$

Đó là điều chúng ta cần chứng minh.

2.8. a) Hãy viết phương trình Schrödinger đầy đủ ở dạng khai triển cho trường hợp electron chuyển động tự do trong giếng thế một chiều với chiều dài giếng là a .

b) Tính giá trị trung bình của mômen động lượng hình chiếu bình phương \hat{p}_x^2 ứng với $n = 1$.

Trả lời

a) Ta biết phương trình Schrödinger ở trạng thái dừng có dạng:

$$\nabla^2 \psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \psi = 0$$

Khi electron chuyển động tự do trong giếng thế thì $U = 0$.

Vậy:
$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E \psi = 0$$

Giải phương trình này (xem giáo trình Cơ sở hoá lượng tử), ta tìm được:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x$$

b) Khi $n = 1 \longrightarrow \psi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi}{a} x$.

Mặt khác: $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx}$ và $\hat{p}_x^2 = -\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2}$

Theo tiên đề 2 cơ học lượng tử ta có:

$$\begin{aligned} \langle p^2 \rangle &= -\hbar^2 \int_0^a \psi_1(x) \frac{d^2}{dx^2} \psi_1(x) dx \\ &= -\hbar^2 \int_0^a \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi}{a} x \frac{d^2}{dx^2} \left(\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi}{a} x \right) dx \\ &= -\frac{2}{a} \hbar^2 \int_0^a \sin \frac{\pi}{a} x \frac{d^2}{dx^2} \left(\sin \frac{\pi}{a} x \right) dx \\ &= \frac{2\pi^2 \hbar^2}{a^3} \int_0^a \sin^2 \frac{\pi}{a} x dx \end{aligned}$$

áp dụng dạng $\int \sin^2 x = \frac{x}{2} - \frac{1}{4} \sin 2x$, ta có:

$$\frac{2\pi^2\hbar^2}{a^3} \left[\left(\frac{x}{2} - \frac{1}{4} \sin \frac{2\pi x}{a} \right) \right]_0^a = \frac{2\pi^2\hbar^2}{a^3} \cdot \frac{a}{2} = \frac{\pi^2\hbar^2}{a^2}$$

2.9. Hãy cho biết ứng với những giá trị nào khi electron chuyển động trong giếng thế một chiều với độ dài là a ở trạng thái $n = 3$ sẽ đạt được giá trị mật độ xác suất cực đại và cực tiểu.

Cho $\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x$

Trả lời

ứng với $n = 3 \longrightarrow \psi_3(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{3\pi}{a} x$.

Mật độ xác suất có mặt của electron trong giếng là:

$$D(x) = \frac{d\rho(x)}{dx} = |\psi_3(x)|^2 = \frac{2}{a} \sin^2 \left(\frac{3\pi}{a} x \right)$$

$$\sim \sin^2 \left(\frac{3\pi}{a} x \right)$$

Muốn tìm giá trị $D(x)$ max và min ta phải thực hiện: $\frac{dD(x)}{dx} = 0$. Vậy:

$$\begin{aligned} \frac{dD(x)}{dx} &= \left[\sin^2 \left(\frac{3\pi}{a} x \right) \right]' = \frac{3\pi}{a} 2 \sin \frac{3\pi}{a} x \cdot \cos \frac{3\pi}{a} x \\ &= \frac{3\pi}{a} \sin 2 \frac{3\pi}{a} x \sim \sin \left(\frac{6\pi}{a} x \right) = 0 \end{aligned}$$

Ta xét: $\sin \frac{6\pi}{a} x = 0 = \sin n'\pi \longrightarrow \frac{6\pi}{a} x = n'\pi \longrightarrow x = \frac{n'a}{6}$

Với $n' \leq 6$ do đó n' nhận các giá trị 0, 1, 2, ... 6.

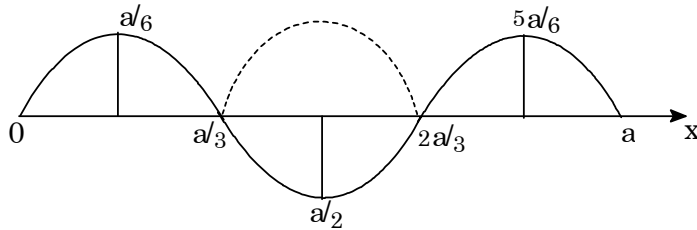
+ Với	n'	0	2	4	6
	$x(\text{min})$	0	$\frac{a}{3}$	$\frac{2a}{3}$	a

+	n'	1	3	5
---	------	---	---	---

Với

x(max)	$\frac{a}{6}$	$\frac{a}{2}$	$\frac{5a}{6}$

Thay các giá trị của x cực đại và cực tiểu vào hàm $\sin \frac{6\pi}{a}x$ có thể biểu diễn bằng giản đồ sau:



2.10. Tính độ suy biến ứng với mức năng lượng là $\frac{17h^2}{8mL^2}$ cho electron chuyển động trong giếng thế 3 chiều.

Trả lời

Theo lý thuyết
$$E = \frac{h^2}{8mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{17h^2}{8mL^2}$$

Suy ra: $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 17$

Trong trường hợp này, muốn xác định độ suy biến ta phải thử các khả năng có thể có sao cho tổng bình phương của 3 số lượng tử dao động theo 3 chiều của giếng thế luôn luôn bằng 17. Các khả năng khả dĩ là:

n_x	n_y	n_z
2	2	3
2	3	2
3	2	2

Ta thấy rõ ràng E bị suy biến bậc 3. Từ kết quả này (3 cặp n_x, n_y, n_z đều cho cùng giá trị E).

2.11. Cho phân tử N_2 chuyển động giới hạn trong hình hộp với thể tích là $1,00 \text{ m}^3$. Giả thiết ở $T = 300 \text{ K}$ phân tử đạt được giá trị năng lượng là $3/2 kT$.

a) Hãy cho biết giá trị $n = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{1/2}$ bằng bao nhiêu trong trường hợp này?

b) Tính giá trị ΔE giữa 2 mức năng lượng ứng với n và n + 1.

c) Xác định bước sóng liên kết de Broglie (theo m) ?

Từ kết quả thu được có thể rút ra nhận xét gì về chuyển động tịnh tiến cho N₂ khi áp dụng lí thuyết cổ điển.

Cho $k = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$; $N = 14$.

Trả lời

a) Theo lí thuyết cổ điển năng lượng tịnh tiến được biểu diễn bằng biểu thức $E = \frac{3}{2} kT$.

Mặt khác, theo lí thuyết lượng tử thì $E = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$.

$$\text{Theo đầu bài ta viết: } E = \frac{3}{2} kT = \frac{(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) h^2}{8mL^2} = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad (1)$$

$$E = \frac{3}{2} \cdot 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \cdot 300 \text{ K} = 6,214 \cdot 10^{-21} \text{ J}$$

$$\text{Từ (1) ta có: } n^2 = \frac{8mL^2}{h^2} E \quad (2)$$

Mặt khác, ta lại biết $L^3 = 1,00 \text{ m}^3 \longrightarrow L^2 = 1,00 \text{ m}^2$

$$\frac{8mL^2}{h^2} = \frac{8 \cdot 28,1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \cdot 1,00 \text{ m}^2}{(6,62 \cdot 10^{-34})^2 \text{ J}^2 \cdot \text{s}^2} = 8,536 \cdot 10^{41} \text{ J}^{-1}$$

Thay giá trị tính được vào (2) ta sẽ nhận được giá trị n:

$$n^2 = 8,536 \cdot 10^{41} \text{ J}^{-1} \cdot 6,214 \cdot 10^{-21} \text{ J} = 5,304 \cdot 10^{21}$$

$$n = 7,28 \cdot 10^{10}$$

$$\begin{aligned} \text{b) } \Delta E = E_{n+1} - E_n &= (n+1)^2 \frac{h^2}{8mL^2} - n^2 \frac{h^2}{8mL^2} \\ &= \frac{h^2}{8mL^2} (n^2 + 1 + 2n - n^2) \\ &= (2n+1) \frac{h^2}{8mL^2} \end{aligned} \quad (3)$$

Thay giá trị n đã tìm được vào (3) ta có: $\Delta E = 1,71 \cdot 10^{-31} \text{ J}$

c) Muốn xác định λ liên kết theo hệ thức de Broglie ta phải biết v chuyển động của phân tử N₂. Điều này có thể rút ra từ:

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}kT \longrightarrow v = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = 517 \text{ m.s}^{-1}$$

Vậy bước sóng liên kết de Broglie là:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}}{28,1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \cdot 517 \text{ m.s}^{-1}} = 2,75 \cdot 10^{-11} \text{ m}$$

Như vậy, với giá trị λ tính được ta nói rằng chuyển động tịnh tiến của phân tử N_2 có thể biểu diễn được bằng lí thuyết cổ điển.

2.12. Hãy xác định lượng phần trăm biến đổi bao nhiêu đối với một mức năng lượng cho trước của vi hạt chuyển động trong giếng thế 3 chiều nếu mỗi cạnh của hộp thế giảm 10%.

Trả lời

Công thức tính năng lượng vi hạt trong hộp thế 3 chiều có dạng:

$$E = (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \frac{h^2}{8mL^2}$$

Ta đặt phần các đại lượng không đổi là: $(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \frac{h^2}{8m} = K$

thì giá trị E sẽ là: $E = \frac{K}{L^2}$.

Để xác định lượng phần trăm biến đổi của năng lượng khi mỗi cạnh của hộp thế giảm 10%, nghĩa là:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\frac{K}{0,9L^2} - \frac{K}{L^2}}{\frac{K}{L^2}} = \frac{1}{0,81} - 1 = 0,23$$

Như vậy mức năng lượng biến đổi là 23%.

2.13. Hãy xác định xác suất tìm thấy electron ở giữa 0,49 L và 0,51 L chuyển động trong hộp thế một chiều với độ rộng của giếng là L cho các trường hợp sau:

- a) $n = 1$; b) $n = 2$.

Giả thiết hàm sóng mô tả electron đối với trường hợp này được xem là hằng số trong khoảng 0,49 L ÷ 0,51 L.

Trả lời

- a) Xác suất tìm thấy electron trong giếng thế được biểu diễn bằng:

$$P = \int_{0,49L}^{0,51L} \psi_n^2 dx = \psi_n^2 \Delta x \text{ vì hàm là const.}$$

Ta lại biết: $\psi = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin n \frac{\pi}{L} x$

Với $n = 1$ sẽ dẫn tới:

$$\psi_1^2 = \frac{2}{L} \sin^2 \frac{\pi}{L} x = \frac{2}{L} \sin^2 \left(\frac{\pi}{L} \cdot \frac{1}{2} L \right) = \frac{2}{L} \sin^2 \frac{\pi}{2} = \frac{2}{L}$$

Vì ở giữa nên $x = \frac{1}{2} L$

Vậy xác suất tìm thấy electron trong giếng thế sẽ là:

$$P = \psi_1^2 \Delta x = \frac{2}{L} (0,51 - 0,49)L = \frac{2}{L} \cdot 0,02L = 0,04$$

b) Với $n = 2$ ta sẽ có:

$$\begin{aligned} \psi_2^2 &= \frac{2}{L} \sin^2 2 \frac{\pi}{L} x \\ &= \frac{2}{L} \sin^2 \left(2 \frac{\pi}{L} \cdot \frac{1}{2} L \right) \\ &= \frac{2}{L} \sin^2 \pi = 0,0 \end{aligned}$$

Vậy $P = \psi_2^2 \cdot \Delta x = 0$

2.14. Hãy xác định sự biến thiên năng lượng ΔE theo J, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, eV và cm^{-1} giữa các mức năng lượng ứng với:

a) $n_c = 2; n_t = 1$

b) $n_c = 6; n_t = 5$

Cho 1 electron chuyển động trong giếng thế một chiều có chiều rộng là 1,0 nm.

Trả lời

Năng lượng được tính theo $E = n^2 \frac{h^2}{8mL^2}$.

$$\text{Vậy: } E = \frac{(6,62 \cdot 10^{-34})^2}{8,9 \cdot 1 \cdot 10^{-31} \cdot (1,0 \cdot 10^{-9})^2} = 6,02 \cdot 10^{-20} \text{ J.}$$

$$\text{Các hệ số chuyển đổi: } E \text{ (kJ/mol)} = \frac{N_A}{10^3} E \text{ (J)}$$

$$1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}; \quad 1 \text{ cm}^{-1} = 1,986 \cdot 10^{-23} \text{ J}$$

Từ các số liệu này ta dễ dàng tính được ΔE theo các đơn vị J, kJ/mol, eV, cm^{-1} .

$$\text{a) } \Delta E_{2 \rightarrow 1} = E_2 - E_1 = (4 - 1) \frac{h^2}{8mL^2} = 3,6,02 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

Vậy kết quả thu được là:

$$\Delta E_{2 \rightarrow 1} = 1,806 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 108,72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 1,13 \text{ eV} = 9093,6 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{b) } \Delta E_{6 \rightarrow 5} = E_6 - E_5 = (36 - 25) \frac{h^2}{8mL^2} = 11,6,02 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

Cũng bằng cách tính và chuyển đổi đơn vị tương tự ta có kết quả sau:

$$\Delta E_{6 \rightarrow 5} = 6,62 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 398,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 4,14 \text{ eV} = 33,333 \text{ cm}^{-1}$$

Như vậy ta có nhận xét mức năng lượng tách trong giếng thế tăng tỷ lệ thuận với n.

2.15. Hãy tìm giá trị động năng thấp nhất cho một electron chuyển động trong giếng thế 3 chiều tương ứng với kích thước sau:

$$0,1 \cdot 10^{-13} \text{ cm}; \quad 1,5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}; \quad 2 \cdot 10^{-13} \text{ cm.}$$

Trả lời

áp dụng biểu thức tính năng lượng cho electron chuyển động trong giếng thế 3 chiều:

$$E = \frac{h^2}{8m} \left[\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right]$$

$$\text{Với: } a = 0,1 \cdot 10^{-13} \text{ cm} = 0,1 \cdot 10^{-15} \text{ m}$$

$$b = 1,5 \cdot 10^{-13} \text{ cm} = 1,5 \cdot 10^{-15} \text{ m}$$

$$c = 2,0 \cdot 10^{-13} \text{ cm} = 2,0 \cdot 10^{-15} \text{ m}$$

ở trạng thái cơ bản (ứng với năng lượng thấp nhất):

$$n_x = n_y = n_z = 1. \text{ Vậy:}$$

$$E = \frac{h^2}{8m} \left[\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2} \right]. \text{ Thay số vào ta có:}$$

$$E = 6,067 \cdot 10^{-8} \text{ J}$$

2.16. Một quả cầu bằng thép nặng 10 g chuyển động dọc theo sàn nhà có độ rộng là 10 cm với tốc độ là $3,3 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Hãy tính số lượng tử n ứng với năng lượng tịnh tiến khi quả cầu chuyển động.

Trả lời

Ta coi quả cầu chuyển động trong một hộp thế với độ rộng $a = 10 \text{ cm} = 0,1 \text{ m}$. Động năng của quả cầu là: $E = \frac{1}{2}mv^2$. Giá trị này khi quả cầu chuyển động được xem như electron trong giếng thế là:

$E = n^2 \frac{h^2}{8ma^2}$. Từ 2 biểu thức này ta rút ra giá trị n là: $n^2 = \frac{4m^2a^2v^2}{h^2}$. Thay các giá trị tương ứng ở hệ SI ta được:

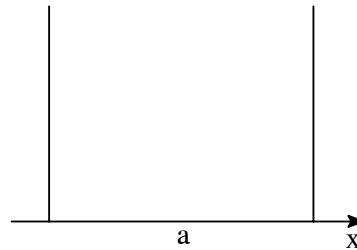
$$n = 0,995 \cdot 10^{29} \approx 1 \cdot 10^{29}.$$

2.17. Giả thiết một hộp thế một chiều với độ rộng $a = 10 \text{ nm}$ có một vi hạt chuyển động được mô tả bằng hàm sóng:

$$\psi = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi}{a} x \quad \text{với } n = 1$$

Hãy xác định xác suất tìm thấy vi hạt cho các trường hợp sau đây:

- Giữa $x = 4,95 \text{ nm}$ và $5,05 \text{ nm}$;
- Giữa $x = 1,95 \text{ nm}$ và $2,05 \text{ nm}$;
- Giữa $x = 9,90 \text{ nm}$ và $10,00 \text{ nm}$;
- ở chính giữa a;
- x ở $1/3a$.



Trả lời

Xác suất P là:

$$P(c, d) = \int_c^d \psi^2 dx = \frac{2}{a} \int_c^d \sin^2 \frac{\pi}{a} x dx$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{2}{a} \int_c^d \frac{1}{2} \left(1 - \cos \frac{2\pi}{a} x \right) dx \\
 &= \frac{1}{a} \left[\left(x - \frac{a}{2\pi} \sin \frac{2\pi}{a} x \right) \right]_c^d \\
 &= \frac{d-c}{a} - \frac{1}{2\pi} \left(\sin \frac{2\pi}{a} d - \sin \frac{2\pi}{a} c \right)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{a) } P(4,95; 5,05) &= \frac{0,10}{10} - \frac{1}{2\pi} \left(\sin \frac{2\pi \cdot 5,05}{10} - \sin \frac{2\pi \cdot 4,95}{10} \right) \\
 &= 0,010 - \frac{1}{2\pi} (-0,03141 - 0,03141) \\
 &= 0,02
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{b) } P(1,95; 2,05) &= \frac{0,10}{10} - \frac{1}{2\pi} \left(\sin \frac{2\pi}{10} 2,05 - \sin \frac{2\pi}{10} 1,95 \right) \\
 &= 0,007
 \end{aligned}$$

Một cách tương tự ta cũng thu được giá trị P:

$$\text{c) } P(9,90; 10) = 6,56 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{d) } P(5,00; 10) = 0,5$$

$$\text{e) } P\left(\frac{1}{3}a; \frac{2}{3}a\right) = \frac{1}{3} - \frac{1}{2\pi} \left(\sin \frac{2\pi}{a} \cdot \frac{2}{3}a - \sin \frac{2\pi}{a} \cdot \frac{1}{3}a \right)$$

Sau khi biến đổi và khai triển ta thu được: $P = 0,61$.

2.18. Cho electron chuyển động trong giếng thế một chiều với độ dài $a = 1,0 \text{ nm}$.
 Hãy tính năng lượng các mức theo J; kJ.mol; eV và cm^{-1} cho các trường hợp sau:

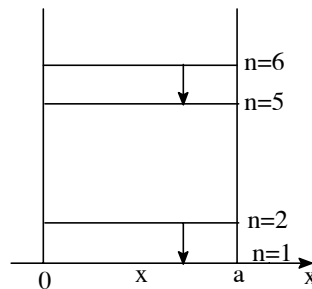
$$\text{a) } n_c = 2; \quad n_t = 1$$

$$\text{b) } n_c = 6; \quad n_t = 5$$

$$\text{Cho } 1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}; \quad 1 \text{ cm}^{-1} = 1,986 \cdot 10^{-23} \text{ J}$$

Trả lời

$$\text{áp dụng công thức chung } E = n^2 \frac{h^2}{8ma^2}$$



Để dễ dàng ta tính phần cố định:

$$\frac{h^2}{8ma^2} = \frac{(6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Js})^2}{8,9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot (1,0 \cdot 10^{-9} \text{ m})^2} = 6,02 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

$$\text{a) } \Delta E (\text{J}) = E_2 - E_1 = (4 - 1) \frac{h^2}{8ma^2} = 3,6,02 \cdot 10^{-20} \text{ J} = 18,06 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

$$\Delta E (\text{kJ/mol}) = \Delta E (\text{J}) \cdot 10^{-3} \cdot 6,02 \cdot 10^{-23} = 108,36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta E (\text{eV}) = \frac{\Delta E (\text{J})}{1,6 \cdot 10^{-19}} = \frac{18,06 \cdot 10^{-20}}{1,6 \cdot 10^{-19}} = 1,125 \text{ eV}$$

$$\Delta E (\text{cm}^{-1}) = \frac{\Delta E (\text{J})}{1,986 \cdot 10^{-23}} = \frac{18,06 \cdot 10^{-20}}{1,986 \cdot 10^{-23}} = 9063 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{b) } \Delta E = E_6 - E_5 = (36 - 25) \frac{h^2}{8ma^2} = 11 \cdot \frac{h^2}{8ma^2} = 11,6,02 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

Cũng bằng cách tương tự như câu a có các giá trị ΔE : $6,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$; $\approx 400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $4,1 \text{ eV}$; 33.000 cm^{-1} .

2.19. Tính giá trị năng lượng cho nguyên tử hydro ở trạng thái cơ bản theo đơn vị SI và theo eV. Cho $m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$; $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$.

Trả lời

Biểu thức tính năng lượng cho nguyên tử hydro thu được từ việc giải phương trình Schrödinger có dạng:

$$E = -\frac{me^4}{2n^2\hbar^2} k^2$$

$$\text{ở trạng thái cơ bản } n = 1 \longrightarrow E = -\frac{me^4}{2\hbar^2} k^2$$

Trong các phép tính hệ số tương tác tĩnh điện k được tính như sau:

$$\begin{aligned} k &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = \frac{1}{4,3,14,8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}} \\ &= 8,99 \cdot 10^9 \frac{\text{N} \cdot \text{m}^2}{\text{C}^2} \\ &= 9 \cdot 10^9 \frac{\text{N} \cdot \text{m} \cdot \text{m}}{\text{C}^2} \end{aligned}$$

$$= 9.10^9 \frac{\text{J.m}}{\text{c}^2}$$

Thay các giá trị tương ứng vào biểu thức tính năng lượng sẽ có:

$$\begin{aligned} E &= -\frac{9.1.10^{-31} \text{kg} \cdot (1.6.10^{-19})^4 \text{c}^4}{2 \cdot (1.055.10^{-34})^2 \cdot \text{J}^2 \cdot \text{s}^2} \cdot (9.10^9)^2 \frac{\text{J}^2 \cdot \text{m}^2}{\text{c}^4} \\ &= -2.179.10^{-18} \text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} = -21.79.10^{-19} \text{J}. \end{aligned}$$

Đối với nguyên tử người ta thường sử dụng đơn vị phi SI ở dạng electronvolt (eV) với hệ số chuyển đổi là $1 \text{ eV} = 1.6.10^{-19} \text{ J}$. Vậy kết quả trên sẽ là:

$$-21.79.10^{-19} \text{ J} : 1.6.10^{-19} \text{ J} = -13.61 \text{ eV}.$$

Thông thường người ta chấp nhận giá trị này đối với nguyên tử hydro ở trạng thái cơ bản là:

$$E_{1s} = E_{\text{H}}^0 = -13.6 \text{ eV}$$

2.20. Giả sử 2 electron được tách xa nhau trong chân không một khoảng cách là $3,0 \text{ \AA}$. Hãy xác định thế năng tương tác tĩnh điện theo đơn vị SI.

Trả lời

Thế năng $U = \frac{e^2}{r} k$. Khoảng cách giữa 2 electron là:

$$r = 3,0 \text{ \AA} = 3,0.10^{-10} \text{ m}.$$

$$\text{Do đó } U = \frac{(1.6.10^{-19})^2 \text{c}^2}{3,0.10^{-10} \text{ m}} \cdot 9.10^9 \frac{\text{J.m}}{\text{c}^2}$$

$$U = 7,69 \text{ J}$$

2.21. Người ta biết hai hàm sóng mô tả trạng thái electron trong nguyên tử hydro ở trạng thái kích thích chưa chuẩn hoá có dạng sau:

$$\text{a) } \psi = \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-r/a_0}$$

$$\text{b) } \psi = r \sin \theta \cdot \cos \varphi e^{-r/2a_0}$$

Hãy chuẩn hoá hai hàm sóng này.

Trả lời

áp dụng điều kiện chuẩn hoá: $\int \psi^* \psi d\tau = 1$

$$a) \quad \int N \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-r/2a_0} \cdot N \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-r/2a_0} r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi$$

$$N^2 \int \left(4 - \frac{4r}{a_0} + \frac{r^2}{a_0^2} \right) e^{-r/2a_0} r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi = 1$$

$$N^2 \left[4 \int_0^\infty r^2 e^{-r/a_0} dr - \frac{4}{a_0} \int_0^\infty r^3 e^{-r/a_0} dr + \frac{1}{a_0^2} \int_0^\infty r^4 e^{-r/a_0} dr \right] \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = 1$$

Sử dụng dạng tích phân: $\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$ ta có:

$$N^2 \left[4 \frac{2!}{\left(\frac{1}{a_0}\right)^3} - \frac{4}{a_0} \frac{3!}{\left(\frac{1}{a_0}\right)^4} + \frac{1}{a_0^2} \frac{4!}{\left(\frac{1}{a_0}\right)^5} \right] 2 \cdot 2\pi = 1$$

$N^2 \cdot 32\pi a_0^3 = 1$. Từ đó suy ra hệ số chuẩn hoá là:

$$N = \frac{1}{\sqrt{32\pi a_0^3}}$$

$$b) \quad \int \psi^2 d\tau = N^2 \int r^2 \sin^2\theta \cdot \cos^2\varphi e^{-r/a_0} d\tau = 1$$

$$N^2 \left[\int_0^\infty r^4 e^{-r/a_0} dr \cdot \int_0^\pi \sin^3\theta d\theta \int_0^{2\pi} \cos^2\varphi d\varphi \right] = 1$$

Sử dụng dạng tích phân $\int \sin^3\theta d\theta = -\frac{1}{3} \cos\theta (\sin^2\theta + 2)$

và $\int \cos^2\varphi d\varphi = \frac{\varphi}{2} + \frac{1}{4} \sin 2\varphi$ sẽ dẫn đến kết quả:

$$= N^2 \cdot 4! \cdot a_0^5 \cdot \frac{4}{3} \pi = N^2 32\pi a_0^5 = 1$$

Hệ số chuẩn hoá trong trường hợp này sẽ là:

$$N = \frac{1}{\sqrt{32\pi a_0^5}}$$

2.22. Hãy khảo sát mật độ xác suất cao nhất đối với obitan 2p của nguyên tử hidro.

Cho $R(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}} a_0^{-5/2} r e^{-r/a_0}$.

Trả lời

Mật độ xác suất ở khoảng cách r đối với hạt nhân được biểu diễn bằng hệ thức:

$$D_r = \frac{dp_r}{dr} = |R|^2 r^2$$

Đối với trường hợp AO-2p, mật độ xác suất cực đại được xác định như sau:

$$\begin{aligned} D_r &= |R_{2p}|^2 r^2 = \left(\frac{1}{2\sqrt{6}} a_0^{-5/2} e^{-r/2a_0} \right)^2 r^2 \\ &= \frac{1}{24a_0^5} r^4 \cdot e^{-r/a_0} \end{aligned}$$

Khi $r = 0$ và ∞ thì D_r triệt tiêu.

Muốn biết $D_r(\max)$ ta phải thực hiện: $\frac{dD_r}{dr} = 0$.

$$\text{Quả vậy: } \frac{dD_r}{dr} = \frac{1}{24a_0^5} \left(4r^3 - \frac{r^4}{a_0} \right) \cdot e^{-r/a_0} = 0$$

Để thỏa mãn điều kiện này khi $r = 4a_0$ sẽ có D_r đạt giá trị cực đại, nghĩa là mật độ xác suất cao nhất đạt được khi $r = 4a_0$.

2.23. Ta biết rằng khi electron chuyển động thì hình chiếu mômen góc (orbitan hay spin) theo một phương z sẽ tạo chóp nón.

a) Dựa vào mô hình vectơ hãy tìm biểu thức tổng quát để tính góc θ tạo thành theo ℓ và m_ℓ .

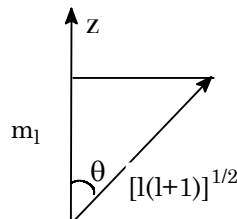
b) Tìm góc θ bằng bao nhiêu cho trường hợp spin α .

c) Chứng minh góc θ đạt giá trị cực tiểu khi $\ell \rightarrow \infty$.

Trả lời

a) Hình chiếu của mômen góc theo sơ đồ vectơ được biểu diễn theo hình bên. Rõ ràng theo hình học ta có:

$$\cos\theta = \frac{m_\ell}{[\ell(\ell+1)]^{1/2}}$$



$$\text{Từ đó } \theta = \arccos \frac{m_\ell}{[\ell(\ell+1)]^{1/2}}$$

b) Đối với trường hợp electron α có $m_s = \frac{1}{2}$ hay $s = \frac{1}{2}$. Điều này cũng có nghĩa là mômen hình chiếu obitan trên phương z sẽ dẫn tới:

$$m_\ell \rightarrow m_s; \ell \rightarrow s.$$

Như vậy góc θ tạo thành có thể xác định được là:

$$\theta = \arccos \frac{\frac{1}{2}}{\left(\frac{3}{4}\right)^{1/2}} = \arccos \frac{1}{\sqrt{3}} \longrightarrow \theta = 54^\circ 44'$$

c) Muốn để góc θ đạt min thì $m_\ell = \ell$. Lúc này ta có thể viết:

$$\begin{aligned} \lim_{\ell \rightarrow \infty} \theta_{\min} &= \lim_{\ell \rightarrow \infty} \arccos \left[\frac{1}{\ell(\ell+1)^{1/2}} \right] \\ &= \lim_{\ell \rightarrow \infty} \arccos \frac{\ell}{\ell} = \arccos 1 = 0 \end{aligned}$$

Như thế góc θ_{\min} khi $m_\ell = \ell$.

2.24. Cho hàm góc $Y_{33} = \sqrt{\frac{35}{64\pi}} \sin^3 \theta e^{3i\varphi}$ hãy chứng minh hàm này là chuẩn hoá.

Trả lời

Muốn chứng minh hàm Y đã cho là chuẩn hoá nghĩa là biểu thức:

$$\int Y_{33}^* Y_{33} d\tau = 1$$

ở đây $Y_{33}^* = \sqrt{\frac{35}{64\pi}} \sin^3 \theta e^{-3i\varphi}$. Thay các giá trị hàm Y_{33} và Y_{33}^* vào biểu thức trên ta có:

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sqrt{\frac{35}{64\pi}} \sin^3 \theta e^{-3i\varphi} \cdot \sqrt{\frac{35}{64\pi}} \sin^3 \theta e^{3i\varphi} \cdot \sin \theta d\theta d\varphi = 1$$

$$\frac{35}{64\pi} \int_0^\pi \sin^6 \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = 1 \quad \text{hay}$$

$$\frac{35}{64\pi} \cdot 2\pi \int_0^\pi (\sin^2\theta)^3 \sin\theta d\theta = 1$$

Ta đặt: $\sin^2\theta = 1 - \cos^2\theta$ và $\sin\theta d\theta = d(\cos\theta)$.

Như vậy biểu thức trên được viết lại là:

$$\frac{35}{32} \int_{-1}^{+1} (1 - \cos^2\theta)^3 d(\cos\theta) = 1;$$

Với $\cos\theta = x$, biểu thức này có dạng:

$$\frac{35}{32} \int_{-1}^{+1} (1 - x^2)^3 dx = 1;$$

Khai triển $(1 - x^2)^3$ ta thu được:

$$\frac{35}{32} \int_{-1}^{+1} (1 - 3x^2 + 3x^4 - x^6) dx$$

$$\frac{35}{32} \left(x - x^3 + \frac{3}{5}x^5 - \frac{1}{7}x^7 \right) \Big|_{-1}^1$$

Kết quả cuối cùng sẽ là: $\frac{35}{32} \cdot \frac{32}{35} = 1$. Vậy hàm Y_{33} đã cho là hàm chuẩn hoá.

2.25. Người ta biết hàm ψ_{100} đối với ion giống hydro, hãy chứng minh nó là hàm riêng của toán tử Hamilton \hat{H} và tính trị riêng tương ứng.

$$\text{Cho: } R_{10} = 2 \left(\frac{z}{a_0} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{Zr}{a_0}}; Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}; \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U.$$

Trả lời

Hàm $\psi_{100} = R_{10} \cdot Y_{00}$ hay

$$\psi_{100} = 2 \left(\frac{z}{a_0} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{Zr}{a_0}} \cdot \frac{1}{\sqrt{4\pi}} = \left(\frac{z}{a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{1}{\pi} \right)^{1/2} \cdot e^{-\frac{Zr}{a_0}}$$

$$\psi_{100} = \sqrt{\frac{z^3}{\pi}} \cdot e^{-zr} \text{ (au)}^*$$

$$\text{Toán tử } \hat{H} = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\nabla_r^2 + \frac{1}{r^2} \Lambda \right] - \frac{Ze^2}{r}$$

Do hàm ψ_{100} chỉ phụ thuộc vào r nên dạng của toán tử \hat{H} là:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla_r^2 - \frac{Z}{r} \text{ (au)}$$

$$\text{nên } \hat{H}\psi = \left[-\frac{1}{2} \nabla_r^2 - \frac{Z}{r} \right] \left[\sqrt{\frac{z^3}{\pi}} \cdot e^{-zr} \right]$$

Mặt khác ta lại biết:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \right] \text{ nên}$$

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi &= \left\{ -\frac{1}{2} \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \right] - \frac{z}{r} \right\} \sqrt{\frac{z^3}{\pi}} \cdot e^{-zr} \\ &= \sqrt{\frac{z^3}{\pi}} \left\{ + \frac{1}{2r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 e^{-zr} \cdot z \right) \right] \right\} - \frac{z}{r} \sqrt{\frac{z^3}{\pi}} \cdot e^{-zr} \\ &= \sqrt{\frac{z^3}{\pi}} \left\{ \frac{z}{2r^2} \left[2re^{-zr} - zr^2 e^{-zr} \right] \right\} - \frac{z}{r} \sqrt{\frac{z^3}{\pi}} \cdot e^{-zr} \\ &= \sqrt{\frac{z^3}{\pi}} \left\{ \frac{z}{r} e^{-zr} - \frac{z^2}{2} e^{-zr} \right\} - \frac{z}{r} \sqrt{\frac{z^3}{\pi}} \cdot e^{-zr} \\ &= \sqrt{\frac{z^3}{\pi}} \cdot e^{-zr} \left(\frac{z}{r} - \frac{z^2}{2} - \frac{z}{r} \right) \\ &= -\frac{z^2}{2} \sqrt{\frac{z^3}{\pi}} \cdot e^{-zr} \end{aligned}$$

* Thụng thường người ta biểu diễn các đại lượng lượng tử bằng đơn vị nguyên tử (au - Atomic units)

v□ quy ước như sau:

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1; \quad m_e = 1; \quad e_o = 1 \quad \text{v} \quad a_o = \frac{\hbar^2}{me_o^2} = 1$$

Như vậy cuối cùng ta có biểu thức:

$$\hat{H}\psi_{100} = \hat{H}\sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} \cdot e^{-Zr} = -\frac{Z^2}{2} \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} \cdot e^{-Zr}$$

Kết quả này đã chỉ rõ hàm $\psi_{100} = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} \cdot e^{-Zr}$ là hàm riêng của toán tử \hat{H} và $-\frac{Z^2}{2}$ là trị riêng của toán tử này.

2.26. Dựa trên khái niệm mật độ xác suất (D) tìm thấy vi hạt, hãy khảo sát sự biến thiên D đối với AO-2p_z bằng cách xây dựng đường cong D = f(r) ứng với các giá trị góc θ cho trước là 0°, 30°, 45° và 60°.

$$\text{Cho AO-2p}_z = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} a_0^{-5/2} r \cdot e^{-r/2a_0} \cos\theta$$

Trả lời

Theo lí thuyết về khái niệm mật độ xác suất D ta có:

$$D = \psi \psi^* = |\psi|^2.$$

Thay các giá trị hàm AO-2p_z vào ta được:

$$\begin{aligned} D &= \left[\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} a_0^{-5/2} r \cdot e^{-r/2a_0} \cos\theta \right]^2 \\ &= \frac{1}{32\pi} a_0^{-5} r^2 \cdot e^{-r/a_0} \cos^2\theta \quad \text{hay} \\ &= \frac{1}{32\pi} a_0^{-3} \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 \cdot e^{-r/a_0} \cos^2\theta \end{aligned}$$

$$\text{Đặt } \lambda = \frac{1}{32\pi} a_0^{-3}; \quad \frac{r}{a_0} = x, \quad \text{ta có}$$

$$D = \lambda x^2 e^{-x} \cos^2\theta \quad \text{hay}$$

$$\frac{D}{\lambda} = x^2 e^{-x} \cos^2\theta$$

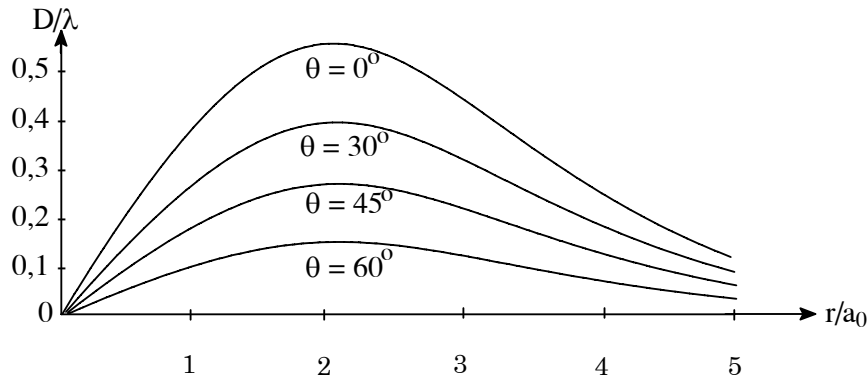
Biểu thức cuối cùng này chỉ rõ $\frac{D}{\lambda}$ là một hàm của $\frac{r}{a_0}$ ứng với góc θ xác định hoặc ta

viết: $\frac{D}{\lambda} = f\left(\frac{r}{a_0}\right)$.

Ta lập bảng sau:

$r/a_0 \backslash \theta$	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
0	0,152	0,368	0,502	0,541	0,513	0,448	0,370	0,293	0,225	0,168
30	0,114	0,276	0,377	0,406	0,385	0,336	0,277	0,220	0,169	0,126
45	0,076	0,184	0,251	0,271	0,257	0,224	0,185	0,147	0,112	0,084
60	0,038	0,092	0,126	0,135	0,128	0,112	0,092	0,073	0,056	0,042

Với những giá trị r/a_0 ứng với các góc θ cho trước chúng ta dễ dàng xây dựng được đường cong phụ thuộc giữa mật độ xác suất D và r/a_0 :



2.27. ở trạng thái cơ bản, hàm sóng $1s$ của nguyên tử hidro có dạng:

$$\psi_{1s} = \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} \cdot e^{-r/a_0}$$

Với $a_0 = 0,53 \text{ \AA}$ (bán kính Bohr thứ nhất). Hãy:

- a) Tính xác suất tìm thấy electron trong phạm vi quả cầu có bán kính $r_0 = 0,01 \text{ \AA}$ bao quanh hạt nhân.
- b) Xác định xác suất bằng bao nhiêu nếu bán kính quả cầu đạt được $r = a_0$.

Trả lời

Xác suất tìm thấy electron trong phạm vi quả cầu bao quanh hạt nhân nguyên tử hidro được viết dưới dạng:

$$\begin{aligned} |\psi_{1s}|^2 d\tau \quad \text{với } d\tau &= \frac{4}{3} \pi r_0^3 \\ |\psi_{1s}|^2 d\tau &= \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-2r/a_0} \frac{4}{3} \pi r_0^3 \\ &= \frac{4}{3} \left(\frac{r_0}{a_0} \right)^3 e^{-2r/a_0} \end{aligned}$$

Thay các giá trị $r_0 = 0,01 \text{ \AA}$ và $a_0 = 0,53 \text{ \AA}$ ta có:

$$|\psi_{1s}|^2 d\tau = \frac{4}{3} \left(\frac{0,01}{0,53} \right)^3 e^{-2r/a_0}$$

a) Khi $r = 0$ thì xác suất P sẽ là: $\frac{4}{3} \left(\frac{0,01}{0,53} \right)^3 e^{-0/0,53} = 8,95 \cdot 10^{-6} \approx 9 \cdot 10^{-6}$

b) Khi $r = a_0$ thì xác suất P sẽ là: $\frac{4}{3} \left(\frac{0,01}{0,53} \right)^3 e^{-2} = 1,21 \cdot 10^{-6}$

Như thế xác suất tìm thấy electron đạt được cao hơn khi $r = a_0$.

2.28. Cho hàm $R_{3p} = \frac{4}{27\sqrt{6}} a_0^{-5/2} r \left(2 - \frac{r}{3a_0} \right) e^{-r/3a_0}$

a) Hãy xác định mật độ xác suất theo r .

b) Biểu diễn kết quả thu được trên đồ thị.

Trả lời

a) $dp_r = |R^2| r^2 dr$

$$D_r = \frac{dp_r}{dr} |R^2| r^2 = \left(\frac{4}{27\sqrt{6}} \right)^2 a_0^{-5} r^4 \left(2 - \frac{r}{3a_0} \right)^2 e^{-2r/3a_0}$$

$$D_r = \left(\frac{4}{27\sqrt{6}} \right)^2 \frac{1}{9a_0^7} [r^4(6a_0 - r)^2 e^{-2r/3a_0}]$$

Lấy đạo hàm $\frac{dD_r}{dr} = 0$ để xác định mật độ xác suất tìm thấy electron theo bán kính r và tiến hành một số phép biến đổi sẽ dẫn tới biểu thức:

$$\frac{dD_r}{dr} = \left(\frac{4}{27\sqrt{6}} \right)^2 \frac{1}{27a_0^8} 2r^3(6a_0 - r)^2 e^{-2r/3a_0} [6a_0(6a_0 - r) - 3a_0r - r(6a_0 - r)] = 0$$

Đặt $\left(\frac{4}{27\sqrt{6}} \right)^2 \frac{1}{27a_0^8} = A$ ta có:

$$\frac{dD_r}{dr} = A 2r^3(6a_0 - r) e^{-2r/3a_0} (r^2 - 15a_0r + 36a_0^2) = 0$$

Rõ ràng từ biểu thức này D_r triệt tiêu khi $r = 0, \infty$ và $6a_0$.

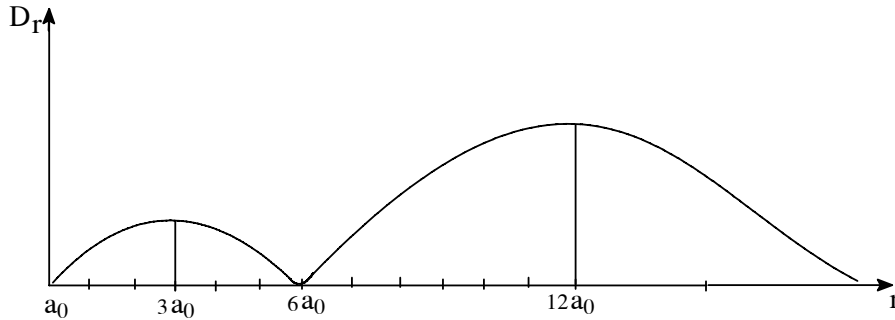
D_r đạt được giá trị cực đại khi:

$$r^2 - 15a_0 r + 36a_0^2 = 0$$

Giải phương trình bậc 2 này sẽ có 2 nghiệm:

$$r_1 = 3a_0 \text{ và } r_2 = 12a_0.$$

b) Các giá trị thu được ở câu a) có thể minh hoạ trên đồ thị như sau:



2.29. Cho hàm ψ_{1s} trong đó hàm bán kính $R_{10} = N \cdot e^{-Zr/a_0}$ chưa chuẩn hoá, còn hàm góc Y_{00} đã chuẩn hoá. Hãy xác định thừa số chuẩn hoá đối với hàm R_{10} .

Trả lời

Hàm ψ_{1s} có dạng tổng quát là:

$$\psi_{1s} = \psi_{100} = R_{10} \cdot Y_{00}$$

Để tìm thừa số chuẩn hoá của hàm R_{10} ta áp dụng biểu thức:

$$\int \psi^* \psi d\tau = 1$$

Để tiện cho các phép tính, thường người ta kí hiệu $r/a_0 = \sigma$. Vậy biểu thức trên có thể viết dưới dạng tổng quát là:

$$\int_0^{\infty} R_{n\ell}^2 r^2 dr \cdot Y_{\ell m}^* Y_{\ell m} \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = 1$$

Do hàm góc đã chuẩn hoá nên ta chỉ cần xét hàm $R_{n\ell}$. Như vậy biểu thức có thể viết:

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} R_{1s}^2 r^2 dr &= N^2 \int_0^{\infty} e^{-2Zr/a_0} r^2 dr = 1 \\ &= N^2 a_0^3 \int_0^{\infty} e^{-2Z\sigma} \sigma^2 d\sigma = 1 \end{aligned}$$

$$\text{hay} \quad = N^2 a_0^3 \int_0^\infty \sigma^2 e^{-2Z\sigma} d\sigma = 1$$

Tích phân này thuộc dạng $\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$ nên ta có:

$$N^2 a_0^3 \frac{2!}{(2z)^3} = N^2 a_0^3 \frac{1}{4z^3} = 1.$$

$$\text{Từ đó suy ra: } N^2 = \frac{4z^3}{a_0^3} \text{ hay } N = 2 \left(\frac{z}{a_0} \right)^{3/2}$$

Với thừa số chuẩn hoá N tìm được ta có thể viết hàm bán kính R_{1s} đã chuẩn hoá như sau:

$$R_{1s} = 2 \left(\frac{z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Z\sigma}.$$

2.30. Cho hàm sóng ψ_{1s} và ψ_{2s} đối với nguyên tử hiđro là:

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot a_0^{-3/2} \cdot e^{-r/a_0}$$

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

Hãy chứng minh rằng hai hàm này trực giao với nhau.

Trả lời

áp dụng điều kiện trực giao $\int \psi^* \psi d\tau = 0$

$$\text{hay} \quad \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \psi_{1s} \psi_{2s} r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi = 0$$

Như vậy để xét tính trực giao ta chỉ chú ý đến các biểu thức có biến số theo r , θ và φ ; các đại lượng khác được xem là hằng số.

$$\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{-r/a_0} \cdot \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) \cdot e^{-r/2a_0} r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi = 0$$

$$\left[2 \int_0^\infty r^2 e^{-3r/2a_0} dr - \frac{1}{a_0} \int_0^\infty r^3 e^{-3r/2a_0} dr \right] \cdot \int_0^\pi \sin\theta d\theta \cdot \int_0^{2\pi} d\varphi = 0$$

Sử dụng dạng tích phân $\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$ ta dễ dàng thu được kết quả:

$$\left[\frac{2 \cdot 2!}{\left(\frac{3}{2a_0}\right)^3} - \frac{1}{a_0} \frac{3!}{\left(\frac{3}{2a_0}\right)^4} \right] 2 \cdot 2\pi = 0.$$

$$\left[\frac{4}{\left(\frac{3}{2a_0}\right)^3} - \frac{4}{\left(\frac{3}{2a_0}\right)^3} \right] 4\pi = 0.$$

Kết quả này đã chứng tỏ 2 hàm ψ_{1s} và ψ_{2s} là trực giao với nhau.

2.31. Đối với các ion giống hydro người ta đã xác định được hàm sóng:

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

a) Hãy xác định giá trị trung bình $\frac{1}{r}$ (r là khoảng cách từ electron đến hạt nhân) cho AO-
1s.

b) Từ giá trị $\frac{1}{r}$ thu được hãy tính giá trị trung bình cho thế năng của electron.

Trả lời

Giá trị trung bình $\frac{1}{r}$ được xác định theo biểu thức:

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \psi_{1s} \frac{1}{r} \psi_{2s} r^2 dr \sin\theta d\theta d\phi$$

ở đây hàm ψ_{1s} đã được chuẩn hoá:

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \left(\frac{z}{a_0}\right)^3 \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} r e^{-2Zr/a_0} dr \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi$$

Các tích phân ở đây đều thuộc dạng cơ bản (xem bài 2.25) nên dễ dàng ta thu được kết quả sau:

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \left(\frac{z}{a_0}\right)^3 \frac{1}{\pi} \left(\frac{a_0}{2Z}\right)^2 \cdot 2 \cdot 2\pi = \frac{z}{a_0}$$

b) Thế năng trung bình của hệ được xác định theo biểu thức:

$$\bar{u} = -\frac{Ze^2}{\bar{r}}. \text{ Quả vậy:}$$

$$\bar{u} = -\frac{Ze^2}{\frac{a_0}{Z}} = -\frac{Z^2e^2}{a_0}$$

2.32. Dựa vào tiên đề của cơ học lượng tử hãy xác định khoảng cách trung bình từ electron đến hạt nhân ứng với trạng thái có mức năng lượng thấp nhất trong nguyên tử hydro và cho nhận xét.

$$\text{Cho } \psi = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}; \quad a_0 = 0,53 \text{ \AA}.$$

Trả lời

Khoảng cách trung bình được biểu diễn bằng hệ thức:

$$\langle r \rangle = \int \psi^* \hat{r} \psi d\tau$$

$$\begin{aligned} \langle r \rangle &= \int \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} e^{-r/a_0} r \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} e^{-r/a_0} \cdot r^{-2} dr \sin\theta d\theta d\varphi \\ &= \frac{1}{\pi a_0^3} \int_0^\infty r^3 e^{-2r/a_0} dr \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \end{aligned}$$

Sử dụng các tích phân (xem bài số 2.25) ta có:

$$\frac{1}{\pi a_0^3} \cdot \frac{3!}{\left(\frac{2}{a_0}\right)^4} \cdot 2 \cdot 2\pi = \frac{3}{2} a_0 = \frac{3}{2} \cdot 0,53 \text{ \AA}.$$

$$\text{Vậy } \langle r \rangle = 0,795 \text{ \AA}.$$

Với kết quả thu được này ta nhận thấy mỗi phép đo có thể cho một kết quả riêng nên hàm sóng mô tả trạng thái electron không phải là hàm riêng của toán tử \hat{r} .

2.33. Cho hàm sóng ψ_{1s} đối với nguyên tử hydro là $\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$.

Với a_0 - bán kính Bohr.

a) Tính xác suất tìm thấy electron trong vùng biến đổi của r từ $0 \rightarrow 2a_0$.

b) Hãy cho biết xác suất này ở ngoài khoảng $2a_0$ là bao nhiêu ? Biết $d\tau = 4\pi r^2 dr$.

Trả lời

$$a) \quad P = \int_0^{2a_0} \psi_{1s}^2 d\tau = \int_0^{2a_0} \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-2r/a_0} 4\pi r^2 dr$$

$$P = \frac{4}{a_0^3} \int_0^{2a_0} e^{-2r/a_0} r^2 dr$$

Thực hiện phép lấy tích phân từng phần $\int u dv = uv - \int v du$ và một số dạng tích phân khác như $\int e^{ax} dx = e^{ax}/a$ sẽ dẫn đến kết quả sau:

$$P = -\frac{4}{a_0^3} \left[2a_0^3 e^{-4} + a_0^3 e^{-4} + \frac{a_0^3}{4} e^{-4} - \frac{a_0^3}{4} \right]$$

$$= -4 \left[3e^{-4} + \frac{e^{-4}}{4} - \frac{1}{4} \right] = 0,7624$$

b) ở ngoài khoảng $2a_0$ có nghĩa là xác suất tìm thấy electron bằng xác suất toàn không gian 1,00 – xác suất trong vùng từ $0 \rightarrow 2a_0$. Vậy:

$$P = 1,0 - 0,7624 = 0,2376$$

2.34.a) Tính giá trị thế năng trung bình đối với nguyên tử hydro ở trạng thái cơ bản.

b) Chứng minh rằng động năng trung bình của electron đối với hydro ở AO-1s bằng năng lượng tổng của chúng ở trạng thái này nhưng ngược dấu.

$$\text{Cho } \psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}, \quad d\tau = 4\pi r^2 dr$$

Trả lời

a) Thế năng trung bình được xác định theo hệ thức:

$$\langle U \rangle = \int_0^{\infty} \psi_{1s} \hat{U} \psi_{1s} d\tau$$

Thay giá trị hàm ψ_{1s} vào biểu thức này ta có:

$$\langle U \rangle = \int_0^{\infty} \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0} \left(-\frac{e^2}{r} k \right) \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0} 4\pi r^2 dr$$

$$= -\frac{4\pi e^2}{\pi a_0^3} k \int_0^\infty r e^{-2r/a_0} dr$$

Lấy tích phân này theo dạng $\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$ ta có:

$$\langle U \rangle = -\frac{4\pi e^2}{\pi a_0^3} k \left[\frac{1!}{\left(\frac{2}{a_0}\right)^2} \right] = -\frac{4e^2 a_0^2}{4a_0^3} k = -\frac{e^2}{a_0} k$$

b) Từ kết quả thu được cho bài toán nguyên tử hydro, năng lượng có dạng:

$$E = -\frac{me^4}{2n^2 \hbar^2} . k^2$$

Mặt khác ta lại biết bán kính Bohr a_0 là $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} \frac{1}{k}$.

Thay giá trị này vào E ta có: $E = -\frac{e^2}{2n^2 a_0} k$.

ở trạng thái cơ bản $n = 1$ thì giá trị E sẽ là:

$$E = -\frac{e^2}{2a_0} k \quad (1)$$

Giá trị động năng có thể rút ra từ biểu thức:

$$E = T + U \longrightarrow T = E - U \quad \text{hoặc}$$

$$T = -\frac{e^2}{2a_0} k - \left(-\frac{e^2}{a_0} k \right) = \frac{e^2}{2a_0} k \quad (2)$$

So sánh (1) và (2) ta nhận thấy giá trị T và E là như nhau nhưng ngược dấu. Đó là điều cần chứng minh.

2.35. Cho hàm góc của nguyên tử H có các giá trị sau:

$$Y_{1-1} = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta e^{-i\varphi}; \quad Y_{21} = \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta e^{i\varphi} .$$

Hãy chứng minh hàm Y_{1-1} là chuẩn hoá và 2 hàm góc Y_{1-1} và Y_{21} là trực giao với nhau.

Trả lời

Điều kiện chuẩn hoá là: $\int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{1-1}^* Y_{1-1} d\tau = 1$

Trong trường hợp với hàm Y_{1-1} và Y_{1-1}^* ta có:

$$\begin{aligned} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{1-1}^* Y_{1-1} d\tau &= \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin\theta \cdot e^{-i\varphi} \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin\theta \cdot e^{i\varphi} \sin\theta d\theta d\varphi \\ &= \frac{3}{8\pi} \int_0^\pi \sin\theta \sin^2\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{3}{8\pi} \times 2\pi \int_0^\pi \sin\theta \sin^2\theta d\theta \\ &= \frac{3}{4} \int_0^\pi (1 - \cos^2\theta) \sin\theta d\theta \end{aligned}$$

$$\text{Đặt } x = \cos\theta \Rightarrow \begin{cases} \theta = 0 & \Rightarrow x = 1 \\ \theta = 2\pi & \Rightarrow x = -1 \end{cases} \quad dx = -\sin\theta d\theta$$

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{1-1}^* Y_{1-1} d\tau = \frac{3}{4} \int_1^{-1} (1-x^2)(-dx) = -\frac{3}{4} \int_1^{-1} (1-x^2) dx = \frac{3}{4} \int_{-1}^1 (1-x^2) dx$$

$$= \frac{3}{4} \left(x - \frac{x^3}{3} \right)_{-1}^1 = \frac{3}{4} \left(2 - \frac{2}{3} \right) = 1$$

Đó là điều cần chứng minh.

Trong trường hợp với hàm Y_{1-1} và Y_{21}

Điều kiện trực giao là: $\int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{21}^* Y_{1-1} d\tau = 0$

$$\begin{aligned} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{21}^* Y_{1-1} d\tau &= \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin\theta \cdot \cos\theta \cdot e^{-i\varphi} \sin\theta \cdot e^{-i\varphi} \sin\theta d\theta d\varphi \\ &= \left(\frac{45}{64\pi}\right)^{1/2} \int_0^\pi \sin^3\theta \cos\theta d\theta \int_0^{2\pi} e^{-2i\varphi} d\varphi \end{aligned}$$

Ta nhận thấy tích phân $\int_0^{2\pi} e^{-2i\varphi} d\varphi = \int_0^{2\pi} (\cos 2\varphi - i \sin 2\varphi) d\varphi$ ở đây có tích phân $\cos 2\varphi$ và

$\sin 2\varphi$ ($0 \div 2\pi$) là biến đổi theo chu kỳ vòng nên sẽ triệt tiêu. Vậy biểu thức trên sẽ bằng không. Đó là điều cần chứng minh.

2.36. Cho hàm sóng của ion hydro $\psi_{210} = \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2} \cos\theta$ và

$$\psi_{200} = \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (2 - \sigma) e^{-\sigma/2} \text{ với } \sigma = \frac{Zr}{a_0}. \text{ Hãy chứng minh:}$$

a) Hàm ψ_{210} là chuẩn hoá;

b) Hàm ψ_{210} trực giao với hàm ψ_{200} .

Trả lời

a)

$$\begin{aligned} \int \psi_{210}^* \psi_{210} d\tau &= \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left[\frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \cos\theta \right]^2 r^2 dr \sin\theta d\theta d\phi \\ &= \frac{1}{32\pi} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^5 \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} r^2 e^{-\frac{Z}{a_0}r} \cos^2\theta r^2 dr \sin\theta d\theta d\phi \\ &= \frac{1}{32\pi} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^5 \int_0^\infty r^4 e^{-\frac{Z}{a_0}r} dr \int_0^\pi \cos^2\theta \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \end{aligned}$$

$$\text{áp dụng } \int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

$$\text{Đặt } \cos\theta = x \Rightarrow dx = -\sin\theta d\theta \quad \begin{cases} \theta = 0 & x = 1 \\ \theta = \pi & x = -1 \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \int \psi_{210}^* \psi_{210} d\tau &= \frac{1}{32\pi} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^5 \frac{4!}{\left(\frac{Z}{a_0}\right)^5} 2\pi \int_1^{-1} x^2 (-dx) \\ &= \frac{1}{32\pi} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^5 24 \left(\frac{a_0}{Z}\right)^5 2\pi \int_{-1}^1 x^2 dx = 1 \end{aligned}$$

Hàm ψ_{210} là chuẩn hoá.

$$\text{b) } \int \psi_{200}^* \psi_{210} d\tau = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left[\frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \right] \times$$

$$\begin{aligned}
& \left[\frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \cos\theta \right] r^2 dr \sin\theta d\theta d\phi \\
&= \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^4 \int_0^\infty r^3 \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{a_0}} dr \int_0^\pi \sin\theta \cos\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \\
&= \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{32\pi} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^4 \int_0^\infty r^3 \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{a_0}} dr \int_0^\pi 2\sin\theta \cos\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \\
&= \frac{1}{2} \cdot 2\pi \cdot \frac{1}{32\pi} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^4 \int_0^\infty r^3 \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{a_0}} dr \int_0^\pi \sin 2\theta d\theta
\end{aligned}$$

Ta nhận thấy $\int_0^\pi \sin 2\theta d\theta = -2\cos\theta \Big|_0^\pi = 0$. Như thế cả biểu thức trên sẽ triệt tiêu. Đó là điều cần chứng minh.

2.37. Cho hàm sóng $Y_{10} = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/2} \cos\theta$, hãy cho biết hàm này có chuẩn hoá hay không?

Trả lời

Muốn biết hàm Y_{10} có chuẩn hoá hay không ta thực hiện phép tính sau:

$$\begin{aligned}
\int Y_{10}^* Y_{10} d\tau &= \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/2} \cos\theta \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/2} \cos\theta \sin\theta d\theta d\phi \\
&= \frac{3}{4\pi} \int_0^\pi \cos^2\theta \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = \frac{3}{4\pi} \int_0^{2\pi} \cos^2\theta \sin\theta d\theta \times 2\pi \\
&= \frac{3}{2} \int_0^{2\pi} \cos^2\theta \sin\theta d\theta
\end{aligned}$$

$$\text{Đặt } \cos\theta = x \Rightarrow dx = -\sin\theta d\theta \quad \theta = 0 \rightarrow x = 1$$

$$\theta = 2\pi \rightarrow x = -1$$

$$\int Y_{10}^* Y_{10} d\tau = -\frac{3}{2} \int_1^{-1} x^2 dx = \frac{3}{2} \int_{-1}^1 x^2 dx = \frac{3}{2} \times \frac{x^3}{3} \Big|_{-1}^1 = 1$$

Như vậy hàm Y_{10} là chuẩn hoá.

2.38. Hãy chứng minh rằng hàm sóng đối với AO-2p_z có giá trị cực đại dọc theo trục z.

$$\text{Biết } \psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \cos\theta.$$

Trả lời

Điều kiện để AO-2p_z đạt giá trị cực đại khi $\frac{d\psi_{2p_z}}{d\theta} = 0$.

Thực hiện điều kiện này ta có:

$$\frac{d\psi_{2p_z}}{d\theta} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} (-\sin\theta) = 0.$$

$$\text{hay } \frac{d\psi_{2p_z}}{d\theta} = -A \sin\theta = 0$$

Muốn thoả mãn điều kiện của bài toán thì θ chỉ có thể nhận giá trị $\theta = 0$ hoặc $\theta = \pi$. Điều này chứng tỏ giá trị cực đại của hàm 2p_z biến đổi dọc theo trục z.

2.39. Hãy chứng minh rằng tổ hợp tuyến tính những hàm riêng khác nhau ứng với cùng một trị riêng thì tổ hợp này cũng sẽ là hàm riêng của toán tử \hat{H} và trị riêng là suy biến.

Trả lời

Bài toán hàm riêng có dạng tổng quát là:

$$\hat{A}\psi = a\psi$$

Phương trình Schrödinger ở trạng thái dừng cũng thuộc dạng này. Nếu ta gọi ψ_a là hàm riêng, E_a là trị riêng của toán tử Hamilton \hat{H} thì phương trình là:

$$\hat{H}\psi_a = E_a\psi_a \quad (1)$$

$$\text{Một cách tương tự: } \hat{H}\psi_b = E_b\psi_b \quad (2)$$

Nhân cả 2 vế của (1) với c_a và của (2) với c_b sẽ có:

$$c_a \hat{H}\psi_a = c_a E_a \psi_a \quad (3)$$

$$c_b \hat{H}\psi_b = c_b E_b \psi_b \quad (4)$$

Cộng (3) và (4) khi $E_a = E_b = k$ ta có:

$$\hat{H}(c_a\psi_a + c_b\psi_b) = k(c_a\psi_a + c_b\psi_b) \quad (5)$$

Phương trình (5) chứng tỏ $c_a\psi_a + c_b\psi_b$ là tổ hợp tuyến tính các hàm riêng khác nhau của toán tử \hat{H} , k là trị riêng của \hat{H} . Điều này cũng có nghĩa $E_a = E_b$ là nghiệm của phương trình $H\psi = E\psi$ và trị riêng bị suy biến 2 lần.

Trường hợp $E_a \neq E_b \neq k$ thì phương trình (5) không tồn tại hay:

$$\hat{H}(c_a\psi_a + c_b\psi_b) \neq k(c_a\psi_a + c_b\psi_b)$$

Tổ hợp tuyến tính $c_a\psi_a + c_b\psi_b$ sẽ không phải là hàm riêng của toán tử \hat{H} .

Vậy chỉ có tổ hợp tuyến tính $c_a\psi_a + c_b\psi_b$ thoả mãn phương trình (5) mới là hàm riêng của toán tử \hat{H} và trị riêng E bị suy biến 2 lần.

Từ kết quả chứng minh này ta nhận thấy: $\psi_{n,\ell,m_\ell} = R_{n,\ell} \cdot Y_{\ell,m_\ell}$ đem áp dụng cho trường hợp cụ thể sau:

$$\psi_{211} = R_{21} \cdot Y_{11}$$

$$\psi_{21-1} = R_{2-1} \cdot Y_{1-1}$$

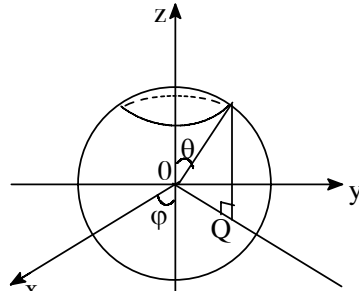
Hai hàm ψ_{211} và ψ_{21-1} chỉ khác nhau ở số lượng tử m_ℓ . Vậy khi xét hàm ψ ta chỉ cần chú ý đến hàm Y nên tổ hợp tuyến tính hai hàm obitan chúng ta chỉ cần lập tổ hợp tuyến tính 2 hàm góc Y tương ứng.

2.40. Dựa trên khái niệm mật độ xác suất theo góc hãy khảo sát hình dạng các AO-s và AO-p rồi rút ra kết luận cần thiết.

Trả lời

Theo lí thuyết, mật độ xác suất theo góc được biểu diễn bằng hệ thức:

$$D(\theta, \varphi) = Y^*Y = |Y|^2$$



Ta lần lượt xét D cho các AO-s và AO-p.

- AO-1s ($\ell = 0, m_\ell = 0$) hàm $Y_{00} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$

ở đây phần phụ thuộc góc của Y không phụ thuộc vào góc θ và φ . Như thế mật độ xác suất sẽ là:

$D(\theta, \varphi) = |Y_{00}|^2 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ là một hằng số và hoàn toàn không phụ thuộc góc θ và φ .

Điều này có nghĩa là xác suất tìm thấy electron đều có đối xứng cầu với bán kính $r = \frac{1}{4\pi}$.

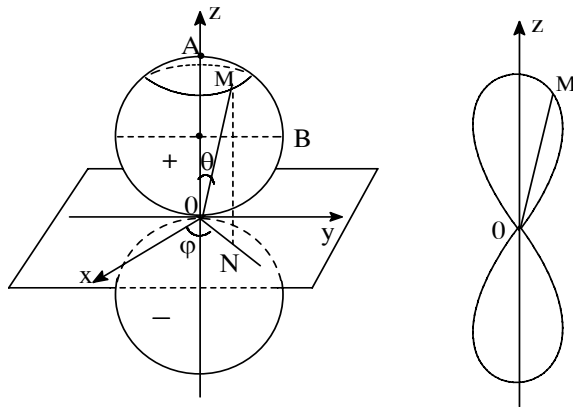
Thông thường người ta biểu diễn hình dạng AO-s là một đường tròn.

- Ta chuyển sang xét AO-p. Ví dụ AO- $2p_z$ ($\ell = 1, m_\ell = 0$).

$$p_z = Y_{10} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos\theta = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{3} \cos\theta$$

Nếu chọn $\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ làm đơn vị thì p_z có dạng: $p_z = \sqrt{3} \cos\theta$

Như vậy sự biến thiên của p_z phụ thuộc vào góc θ . ở đây ta chọn điểm 0 làm gốc tọa độ sao cho nó trùng với hạt nhân nguyên tử rồi từ đó biểu diễn hàm này bằng những đoạn thẳng ứng với những góc θ xác định.



Từ hình trên ta nhận thấy:

- Khi $\theta = 0^\circ$, $\cos\theta = 1$ ta có đoạn $OA = \sqrt{3}$ nằm trên trục Oz ứng với giá trị lớn nhất.
- Khi $\theta = 90^\circ$, $\cos\theta = 0$, đoạn AO tiến tới gốc tọa độ O , nghĩa là mặt phẳng xOy vuông góc với trục Oz làm thành một mặt nút của hàm p_z .
- Khi $\theta = 45^\circ$, $\cos\theta = \frac{\sqrt{2}}{2}$ ta có đoạn OB : $OB = \frac{OA}{2} \sqrt{2}$

Như vậy điểm B nằm trên nửa đường tròn đường kính $OA = \sqrt{3}$. Nếu ta quay nửa đường tròn quanh trục z sẽ có hình cầu đường kính OA tiếp xúc với mặt phẳng xOy tại điểm gốc O ứng với sự biến thiên góc θ từ 0° ÷ 90° .

Ta tiếp tục thực hiện các phép biến đổi tương tự, nghĩa là góc θ chuyển từ 90° đến 180° sẽ thu được mặt cầu thứ 2 giống hệt hình cầu thứ nhất nhưng nằm dưới mặt phẳng xOy với dấu âm.

Như vậy, khi ta biểu diễn hàm p_z trong tọa độ cực sẽ thu được hai mặt cầu tiếp xúc nhau tại gốc tọa độ O. Điều này có nghĩa là hình dạng AO-p là hình số 8.

Khi bình phương hàm p_z^2 ta sẽ nhận được một hình số 8 tròn xoay quanh trục z (giống quả tạ). Những điểm nằm trên vành số 8 biểu thị mật độ xác suất có mặt của electron quanh hạt nhân, chẳng hạn đoạn OM làm ví dụ.

2.41. Căn cứ vào các định lý về sự tổ hợp tuyến tính các hàm góc, hãy xác định hàm AO- $3d_{xy}$.

$$\text{Cho hàm } Y_{2\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\theta \cdot e^{\pm 2i\varphi}.$$

Trả lời

$$Y_{d_{xy}} = \frac{1}{i\sqrt{2}} (Y_{22} - Y_{2-2})$$

$$\begin{aligned} Y_{d_{xy}} &= \frac{1}{i\sqrt{2}} \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\theta (e^{2i\varphi} - e^{-2i\varphi}) \\ &= \frac{1}{i\sqrt{2}} \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\theta [(e^{i\varphi})^2 - (e^{-i\varphi})^2] \\ &= \frac{1}{4i} \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin^2\theta [(e^{i\varphi} + e^{-i\varphi})(e^{i\varphi} - e^{-i\varphi})] \end{aligned}$$

Sử dụng hệ thức Euler: $\cos\varphi = \frac{e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}}{2}$ và

$$\sin\varphi = \frac{e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}}{2i}, \text{ ta có:}$$

$$\begin{aligned} Y_{d_{xy}} &= \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin^2\theta \left[\left(\frac{e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}}{2} \right) \left(\frac{e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}}{2i} \right) \right] \\ &= \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin^2\theta \cos\varphi \sin\varphi \quad \text{hay} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin^2\theta \, 2\cos\varphi \sin\varphi \\
 &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin^2\theta \sin 2\varphi
 \end{aligned}$$

Bằng cách tương tự ta có thể xác định được các hàm obitan d_{yz} , d_{zx} , d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$

2.42. Hãy chứng minh tổ hợp tuyến tính $Y_{22} - Y_{2-2}$ chính là hàm AO- d_{xy} .

Trả lời

Ta biết rằng hàm AO- d_{xy} có dạng là:

$$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin^2\theta \sin 2\varphi \quad (1)$$

Mặt khác, ta biết rằng khi giải bài toán đối với nguyên tử H ta phải chuyển hàm $\psi(r, \theta, \varphi)$ từ tọa độ Descartes sang $\psi(r, \theta, \varphi)$ ở tọa độ cầu. Quan hệ giữa 2 tọa độ đó là:

$$z = r\cos\theta$$

$$x = r\sin\theta \cos\varphi$$

$$y = r\sin\theta \sin\varphi$$

Như vậy, một cách dễ dàng ta có các hệ thức tương ứng là:

$$\begin{aligned}
 xy &= r^2 \sin^2\theta \cos\varphi \sin\varphi \\
 &= \frac{r^2}{2} \sin^2\theta \sin 2\varphi \\
 \sin^2\theta \sin 2\varphi &= \frac{2xy}{r^2} \quad (2)
 \end{aligned}$$

Thay (2) vào (1) và đặt $\sqrt{\frac{15}{4\pi}} = r^2$, ta có:

$$Y_{22} - Y_{2-2} = \frac{r^2 \cdot 2xy}{2r^2} = xy$$

Đó chính là AO- d_{xy}

Một cách tương tự ta cũng có thể thực hiện các phép tổ hợp tuyến tính các hàm góc Y thành các AO-d tương ứng.

2.43. Cho hàm obitan nguyên tử $d_{x^2-y^2}$

$$d_{x^2-y^2} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin^2\theta \cos 2\varphi$$

Hãy biểu diễn hình dạng của AO này trên hệ trục tọa độ Descartes.

Trả lời

$d_{x^2-y^2}$ nằm trong mặt phẳng xy . Điều này có nghĩa $\theta = 90^\circ$ hay $\sin\theta = 1$. Như vậy $d_{x^2-y^2} = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \cos 2\varphi$

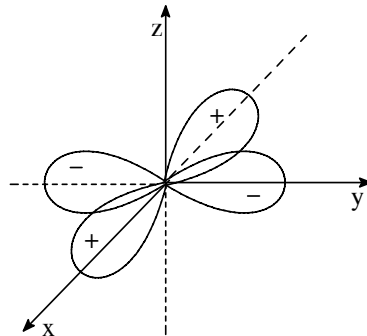
Muốn xét sự biến thiên của AO- $d_{x^2-y^2}$ ta chỉ cần xét sự biến thiên của góc φ trong mặt phẳng xy . Nói cách khác $d_{x^2-y^2} = f(\varphi)$. Để làm điều này ta lập bảng sau:

φ	0	45	90	135	180	225	270	315	360
$\cos 2\varphi$	1	0	-1	0	1	0	-1	0	1

Theo các số liệu của bảng trên ta có thể biểu diễn hình dạng AO- $d_{x^2-y^2}$ trên tọa độ Descartes như sau:

Kết quả đã chỉ rõ dọc theo trục x là dấu (+), còn dọc theo trục y là dấu (-).

Một cách tương tự ta cũng có thể biểu diễn các AO-d với hình dạng hoa thị 4 cánh với các cánh ứng với phần dương và âm tương ứng.



2.44. Từ các số hạng đã biết: 2D , 1G , 6S hãy xác định các trạng thái ứng với mức năng lượng có thể có trong phân tử.

Trả lời

Số hạng: 2D . Điều này có nghĩa là:

$$\text{Độ bội: } 2S + 1 = 2 \longrightarrow S = \frac{1}{2}$$

Số hạng với kí hiệu D có nghĩa là $L = 2$.

Từ giá trị L và S ta có thể có 2 giá trị của J:

$$J = |L + S| = \left| 2 + \frac{1}{2} \right| = \frac{5}{2}$$

$$J = |L - S| = \left| 2 - \frac{1}{2} \right| = \frac{3}{2}$$

Như vậy, số hạng 2D có thể ứng với trạng thái:

$${}^2D_{5/2} \quad \text{và} \quad {}^2D_{3/2}$$

Một cách hoàn toàn tương tự ta có thể viết:

$${}^1G : 2S + 1 = 1 \longrightarrow S = 0 \text{ và } G \longrightarrow L = 4$$

$$J = |L + S| = |L - S| = |4 \pm 0| = 4.$$

Điều này có nghĩa 1G ứng với trạng thái 1G_4 .

$${}^6S : 2S + 1 = 6 \longrightarrow S = \frac{5}{2} \text{ và } L = 0$$

$$\text{Vậy} \quad J = |L \pm S| = \left| 0 \pm \frac{5}{2} \right| = \frac{5}{2}.$$

Do vậy, số hạng 6S ứng với trạng thái ${}^6S_{5/2}$.

2.45.a) Xác lập những giá trị spin có thể đối với hệ có 2 electron.

b) Khi có mặt electron thứ 3 được đưa vào hệ trên thì giá trị spin sẽ là bao nhiêu ?

Trả lời

a) Hệ có 2 electron sẽ tồn tại hai khả năng:

$$\text{Khả năng 1: } \uparrow \downarrow \quad \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \longrightarrow S_1 = 0$$

$$\text{Khả năng 2: } \uparrow \uparrow \text{ hoặc } \downarrow \downarrow \quad \left| \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \right| \longrightarrow S_1 = 1$$

Độ bội sẽ là: $2S + 1$

Nếu $S_1 = 0 \longrightarrow 2.0 + 1 = 1$ ứng với trạng thái singlet

Nếu $S_1 = 1 \longrightarrow 2.1 + 1 = 3$ ứng với trạng thái triplet

b) Khi thêm electron thứ 3 vào hệ 2 electron ở trên thì:

$$\text{Với } S_1 = 1 + \frac{1}{2} (\uparrow) \longrightarrow S_2 = \frac{3}{2}$$

$$S_1 = 1 - \frac{1}{2} (\downarrow) \longrightarrow S_2 = \frac{1}{2}$$

Lúc đó các trạng thái có thể có sẽ là:

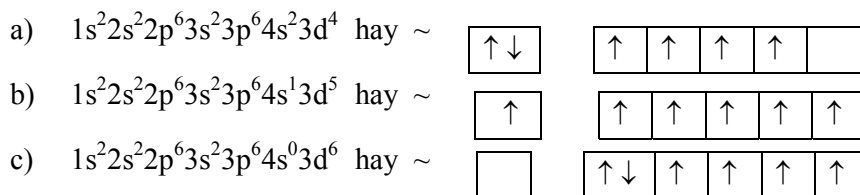
$$S_2 = \frac{3}{2} \longrightarrow 2 \cdot \frac{3}{2} + 1 = 4 \text{ ứng với quadratet}$$

$$S_2 = \frac{1}{2} \longrightarrow 2 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 2 \text{ sẽ có doublet}$$

2.46. Giá trị số hạng của Cr được xác định bằng phương pháp phổ phát xạ là 7S_3 . Hãy cho biết cấu hình electron đúng của Cr ở trạng thái cơ bản là như thế nào ?

Trả lời

Theo quy tắc ta có thể viết cấu hình electron của Cr ($Z = 24$) như sau:

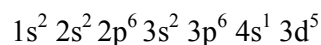


Trong 3 phương án a, b, c ta có thể khẳng định dựa vào số hạng 7S_3 thu được từ thực nghiệm như sau:

$$\text{Rõ ràng } 2S + 1 = 7 \longrightarrow S = \frac{6}{2} = 3$$

$$\text{Mặt khác } S = \frac{N}{2} \longrightarrow N = 3 \cdot 2 = 6$$

Như vậy trong cấu hình electron của Cr phải có 6 electron độc thân. Đối chiếu với 3 phương án thì chỉ có phương án b là phù hợp. Do đó cấu hình đúng của Cr là:



2.47. Hãy cho biết có bao nhiêu khả năng có thể dùng để mô tả sự phân bố 4 electron trên obitan p (p^4). ứng với mỗi khả năng hãy tính giá trị M_L và M_S .

Trả lời

Cấu hình electron của p^1 ứng với $\ell = 1$ có 4 electron được phân bố trong 3 ô lượng tử theo các khả năng được liệt kê trong bảng sau:

N^0	m_ℓ			$M_L = \Sigma m_\ell$	$M_S = \Sigma m_S$
	1	0	1		
1	↓ ↑	↓ ↑		2	0
2	↓ ↑	↑	↑	1	1
3	↓ ↑	↑	↓	1	0
4	↓ ↑	↓	↑	1	0
5	↓ ↑	↓	↓	1	-1
6	↑	↓ ↑	↑	0	1
7	↑	↓ ↑	↓	0	0
8	↓ ↑		↓ ↑	0	0
9	↓	↓ ↑	↑	0	0
10	↓	↓ ↑	↓	0	-1
11	↑	↑	↓ ↑	-1	1
12	↑	↓	↓ ↑	-1	0
13	↓	↑	↓ ↑	-1	0
14	↓	↓	↓ ↑	-1	-1

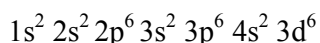
15		↓ ↑	↓ ↑	-2	0
----	--	-----	-----	----	---

2.48. Dựa vào khái niệm liên kết Russell-Saunders hay liên kết L-S và căn cứ vào cấu hình electron của nguyên tử Fe ($Z = 26$). Hãy xác định số hạng cơ bản cho các trường hợp sau:

- a) Fe; b) Fe^{2+} ; c) Fe^{3+} .

Trả lời

a) Cấu hình electron của Fe ở trạng thái cơ bản là:



Từ cấu hình này ta nhận thấy số electron trên các phân lớp đã hoàn toàn bão hoà trừ phân lớp 3d.



$$m_l: \quad 2 \quad 1 \quad 0 \quad -1 \quad -2 \quad \quad L = 2$$

$$2$$

Giá trị S được tính theo biểu thức: $S = \frac{N}{2} = \frac{4}{2} = 2$

Với $L = 2$ ta suy ra số hạng là D.

Độ bội $2S + 1 = 2 \cdot 2 + 1 = 5$, nghĩa là 5D .

Do cấu hình electron của phân lớp d^6 là quá nửa nên:

$$J = |L + S| = |2 + 2| = 4. \text{ Vậy số hạng cơ bản của Fe là: } ^5D_4$$

b) Đối với ion Fe^{2+} , cấu hình electron là: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$

Ta nhận thấy 2 electron trên phân lớp 4s mất đi nên phân lớp 3d⁶ vẫn giữ nguyên. Trong trường hợp này số hạng cơ bản của Fe^{2+} cũng tương tự như Fe, nghĩa là 5D_4 .

c) Đối với Fe^{3+} , cấu hình electron là $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$

Bằng cách lập luận tương tự như trên ta có:



$$m_l: \quad 2 \quad 1 \quad 0 \quad -1 \quad -2 \quad \quad S = \frac{5}{2}; \quad 2S + 1 = 6$$

$$J = \left| \frac{5}{2} + 0 \right| = \frac{5}{2}$$

Vậy số hạng cơ bản của Fe^{3+} là: ${}^6S_{5/2}$

2.49.a) Hãy xác định giá trị năng lượng E và dạng hàm sóng ψ cho nguyên tử hêli (He) ở trạng thái cơ bản với giả thiết năng lượng đẩy giữa 2 electron bị bỏ qua.

b) So sánh kết quả năng lượng tính được với kết quả thực nghiệm (E_h - đơn vị Hartree) và cho nhận xét. $E = -2,904E_h$

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} \cdot \frac{1}{k} = 0,53 \text{ \AA}$$

$$1 E_h = \frac{e^2}{a_0} \cdot k = 4,3598 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

Trả lời

Bài toán He được tiến hành giải như sau:

$\psi(1)$ - hàm sóng mô tả e thứ 1

$\psi(2)$ - hàm sóng mô tả e thứ 2

$$\psi = \psi(1)\psi(2) \quad (1)$$

Thế năng của hệ là:

$$U = \left[-\frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \right] \quad (2)$$

Toán tử \hat{H} có dạng:

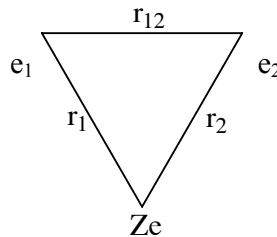
$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + \left[-\frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \right] \quad (3)$$

Phương trình Schrödinger viết cho nguyên tử He là:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + \left[-\frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \right] \right\} \psi(1)\psi(2) = E \psi(1)\psi(2) \quad (4)$$

Trong các bài toán về nguyên tử để thuận tiện người ta thường chuyển đơn vị SI thành đơn vị nguyên tử (au) được quy ước như sau:

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}; m_e, e_0, a_0 \text{ và } k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \text{ đều bằng đơn vị.}$$



Như vậy phương trình (4) được viết lại là:

$$\left\{ -\frac{1}{2}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + \left[-\frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \right] \right\} \psi(1)\psi(2) = E\psi(1)\psi(2) \quad (5)$$

Trong phép gần đúng Born-Oppenheimer (gần đúng bậc 0) người ta bỏ qua thế năng tương tác giữa các electron với nhau do đó phương trình (5) được rút gọn lại là:

$$\left[-\frac{1}{2}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \left(\frac{Z}{r_1} + \frac{Z}{r_2} \right) \right] \psi(1)\psi(2) = E\psi(1)\psi(2) \quad (6)$$

Chia cả 2 vế của (6) cho $\psi(1)\psi(2)$ ta có:

$$-\frac{1}{\psi(1)} \left(\frac{1}{2} \nabla_1^2 + \frac{Z}{r_1} \right) \psi(1) - \frac{1}{\psi(2)} \left(\frac{1}{2} \nabla_2^2 + \frac{Z}{r_2} \right) \psi(2) = E \quad (7)$$

Phương trình (7) được tách làm 2 phương trình riêng biệt:

$$-\left(\frac{1}{2} \nabla_1^2 + \frac{Z}{r_1} \right) \psi(1) = E_1 \psi(1) \quad (7a)$$

$$-\left(\frac{1}{2} \nabla_2^2 + \frac{Z}{r_2} \right) \psi(2) = E_2 \psi(2) \quad (7b)$$

Mỗi phương trình này được xem là một phương trình Schrödinger viết cho ion giống hydro nên các nghiệm của chúng đều có dạng đã biết (viết theo đơn vị nguyên tử).

$$\psi(1) = \left(\frac{Z^3}{\pi} \right)^{1/2} e^{-Zr_1} ; \quad \psi(2) = \left(\frac{Z^3}{\pi} \right)^{1/2} e^{-Zr_2} ;$$

$$\psi = \psi(1)\psi(2) = \frac{Z^3}{\pi} e^{-Z(r_1+r_2)} \quad (8)$$

$$E_1 = -\frac{Z^2}{2n^2} ;$$

$$E_2 = -\frac{Z^2}{2n^2}$$

$$E = E_1 + E_2 = -\frac{Z^2}{n^2} \quad (9)$$

ở trạng thái cơ bản ($n = 1$) giá trị E sẽ là:

$$E = -Z^2 = 2Z^2 E_H \quad (10)$$

ở đây E_H của nguyên tử hidro tính theo Hartree sẽ là:

$$E_H = -\frac{1}{2} E_h$$

b) Với nguyên tử He, giá trị $E_{1/t} = 2.2^2(-\frac{1}{2} E_h) = -4E_h$

Nếu so sánh với giá trị $E_{1/n} = -2,904E_h$ thì $\Delta E = -1,096E_h$. Kết quả này dẫn đến sai số quá lớn. Điều này có thể giải thích bằng sự bỏ qua thế năng tương tác đẩy $\frac{1}{r_{1,2}}$ trong quá trình tính toán. Kết quả này sẽ tốt hơn nhiều (sai số khoảng 5,3%) được thực hiện bằng phương pháp biến phân có tính đến sự nhiễu loạn do thế năng đẩy gây ra.

2.50. Trong hoá học lượng tử, năng lượng được biểu diễn theo đơn vị nguyên tử (au) được gọi là Hartree bằng hệ thức $E_h = \frac{me^4}{\hbar^2} k^2$. Hãy chuyển 1 E_h thành các đơn vị khác: theo J; kJ/mol; cm^{-1} và eV.

Trả lời

– Từ biểu thức $E_h = \frac{me^4}{\hbar^2} k^2$ chúng ta thay các giá trị tương ứng theo đơn vị SI sẽ dẫn đến kết quả đơn vị theo J.

$$\begin{aligned} 1 E_h &= \frac{(9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg})(1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C})^4}{(1,052 \cdot 10^{-34} \text{ J.s})^2} \left(9 \cdot 10^9 \frac{\text{J.m}}{\text{C}^2}\right)^2 \\ &= 4,365 \cdot 10^{-18} \text{ J} \end{aligned}$$

– Theo đơn vị kJ/mol

$$\begin{aligned} 1 E_h &= 4,365 \cdot 10^{-18} \text{ J} \times 10^{-3} \times 6,02 \cdot 10^{23} \\ &= 2627,67 \text{ kJ.mol}^{-1} \end{aligned}$$

– Theo đơn vị số sóng cm^{-1}

Xuất phát từ biểu thức $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ ta biến đổi như sau: $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{h\nu}{hc} = \frac{E}{c.h}$

Thay các giá trị tương ứng ta có:

$$\frac{E}{c.h} = \tilde{\nu} = \frac{4,365 \cdot 10^{-18} \text{ J}}{3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1} \times 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}} = 219,78851 \text{ m}^{-1}$$

hay $1 E_h = 2,197 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$

– Theo đơn vị eV

Chúng ta có thể dễ dàng chuyển từ đơn vị J thành eV theo hệ số chuyển đổi $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.

$$\text{Quả vậy: } 1 E_h = 4,365 \cdot 10^{-18} \text{ J} \left(\frac{1 \text{ eV}}{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}} \right) = 27,23 \text{ eV} .$$

C- Bài tập chưa có lời giải

2.51. Từ thực nghiệm người ta đã ghi được các vạch phổ thuộc dãy Lyman ứng với số sóng tương ứng. Ion giống hydro Li^{2+} là: 740747; 877924; 925933 cm^{-1} .

- Tìm giá trị hằng số R cho ion Li^{2+} .
- Xác định số sóng cho 2 vạch đầu tiên thuộc dãy Balmer.
- Tìm năng lượng ion hoá (eV) cho Li^{2+} .

ĐS.

- $R = 987663 \text{ cm}^{-1}$
- $\tilde{\nu}_{32} = 137175 \text{ cm}^{-1}$
 $\tilde{\nu}_{43} = 185187 \text{ cm}^{-1}$
- $E_i = 1224,7 \text{ eV}$

2.52. Khảo sát hàm bán kính chưa chuẩn hoá ở trạng thái cơ bản dưới dạng: $R_{10} = N \cdot e^{-r/a_0}$ đối với nguyên tử hydro.

Hãy xác định thừa số chuẩn hoá N và viết hàm R_{10} đã được chuẩn hoá.

ĐS.

$$N = \frac{2}{a_0^{-3/2}};$$

$$R_{10} = 2 \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \cdot e^{-r/a_0}$$

2.53. Hãy chuẩn hoá các hàm sóng sau đây:

$$\psi = \sin \frac{n\pi}{L} x \quad \text{với khoảng biến thiên } 0 \leq x \leq L$$

$$\psi = e^{-r/a_0} \quad \text{trong không gian 3 chiều.}$$

$$\psi = x \cdot e^{-r/2a_0} \quad \text{trong không gian 3 chiều.}$$

Cho biết: $x = r \sin \theta \cos \varphi$;

$$d\tau = r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi$$

Khoảng cách biến thiên của r, θ và φ là:

$$0 \leq r \leq \infty; \quad 0 \leq \theta \leq \pi; \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi$$

Dạng tích phân $\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$

ĐS. a) Hệ số chuẩn hoá $N = \sqrt{\frac{2}{L}}$

b) Hệ số chuẩn hoá $N = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}$

c) Hệ số chuẩn hoá $N = \frac{1}{\sqrt{32\pi a_0^5}}$

2.54. Chúng ta biết rằng hàm bán kính $R(r)$ của AO-2s đối với nguyên tử hydro có dạng:

$$R_{2s} = \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} a_0^{-3/2} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-r/2a_0}$$

Hãy khảo sát sự biến thiên của mật độ xác suất tìm thấy electron theo bán kính r và cho biết giá trị cực đại của mật độ xác suất tại r . Các kết quả thu được hãy biểu diễn trên đồ thị.

ĐS. $r = (3 \pm \sqrt{5})a_0$

2.55. Cho hàm sóng AO- $2p_x$ và $2p_y$ đối với ion giống hydro có dạng tổng quát sau:

$$\psi_{2p_x} = f(r)\sin\theta \cos\varphi$$

$$\psi_{2p_y} = f(r)\sin\theta \sin\varphi$$

$$d\tau = r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi$$

Hãy chứng minh hai hàm ψ_{2p_x} và ψ_{2p_y} thoả mãn điều kiện trực giao.

2.56. Hãy chứng minh rằng đối với các phân lớp đã bão hoà (vỏ đóng) như ns^2 , np^6 , nd^{10} , nf^{14} luôn luôn ứng với số hạng 1S_0 .

2.57. Trong phổ phát xạ của nguyên tử hydro tồn tại nhiều dãy phổ khác nhau như Lyman, Balmer, Paschen,... Hãy tìm một công thức tổng quát để xác định bước sóng đặc trưng cho bước chuyển giữa 2 mức năng lượng kế tiếp nhau.

ĐS. $\lambda = \frac{n^2(n+1)^2}{R_H(2n+1)}$

2.58. Cho hàm bán kính của nguyên tử hydro có dạng như sau:

$$R_{2p} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{5/3} \cdot r \cdot e^{-r/2a_0}$$

Hãy xác định xem ở điều kiện nào thì xác suất tìm thấy electron có giá trị lớn nhất (không phải bán kính).

ĐS. Tại điểm dọc theo 1 trục có giá trị bằng $\pm 1,06 \text{ \AA}$

2.59.a) Hãy chứng minh rằng hàm AO- p_x và AO- p_y không phải là hàm riêng của toán tử \hat{M}_Z .

b) Các tổ hợp tuyến tính $p_x + ip_y$ và $p_x - ip_y$ có phải là hàm riêng của toán tử \hat{M}_Z không ?

Cho: $p_x = f(r) \sin\theta \cos\varphi$

$$p_y = f(r) \sin\theta \sin\varphi$$

$$\hat{M}_Z = -i\hbar \frac{d}{d\varphi}$$

Hướng dẫn: Thực hiện theo phương trình $\hat{A}f = af$. Sử dụng định lí Euler:

$$\cos\varphi = \frac{1}{2}(e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}) \text{ và } \sin\varphi = \frac{1}{2i}(e^{i\varphi} - e^{-i\varphi})$$

2.60. Hãy tính khoảng cách trung bình từ hạt nhân đến electron có mặt trên AO-2s và AO-2p của nguyên tử hydro.

$$\text{Cho: } R_{2s} = \frac{1}{\sqrt{2}} (a_0)^{-3/2} \left(1 - \frac{r}{2a_0} \right) e^{-r/2a_0}$$

$$R_{2p} = \frac{1}{2\sqrt{6}} (a_0)^{-5/2} \cdot r \cdot e^{-r/2a_0}$$

$$d\tau = r^2 dr \text{ với khoảng cách xác định } [0, \infty]$$

Hướng dẫn: Thực hiện theo biểu thức tính khoảng cách trung bình:

$$\langle a \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi d\tau$$

$$\text{Sử dụng dạng tích phân } \int_0^{\infty} x^n e^{-bx} = \frac{n!}{b^{n+1}}$$

$$\text{ĐS. } \langle r \rangle_{2p} = 5a_0; \quad \langle r \rangle_{2s} = 6a_0$$

Chương 3. Áp dụng cơ học lượng tử vào cấu tạo phân tử

Lâm Ngọc Thiêm

Lê Kim Long



Giáo trình nhập môn hóa lượng tử

NXB Đại học quốc gia Hà Nội 2006.

Từ khoá: Phân tử, cấu tạo phân tử, MO, HMO, VB.

Tài liệu trong Thư viện điện tử ĐH Khoa học Tự nhiên có thể được sử dụng cho mục đích học tập và nghiên cứu cá nhân. Nghiêm cấm mọi hình thức sao chép, in ấn phục vụ các mục đích khác nếu không được sự chấp thuận của nhà xuất bản và tác giả.

Mục lục

Chương 3	ÁP DỤNG CƠ HỌC LƯỢNG TỬ VÀO CẤU TẠO PHÂN TỬ	2
3.1	Lí thuyết tóm lược	2
3.1.1	Khái quát chung	2
3.1.2	Phương pháp liên kết hoá trị (VB - Valence Bond)	3
3.1.3	Phương pháp obitan phân tử (MO-Molecular Orbital)	5
3.1.4	Phương pháp HMO (Hückel's Molecular Orbital)	6
3.1.5	Sơ đồ MO (π)	7
3.2	Bài tập áp dụng	8
3.3	Bài tập chưa có lời giải	71

Chương 3

ÁP DỤNG CƠ HỌC LƯỢNG TỬ VÀO CẤU TẠO PHÂN TỬ

3.1 Lí thuyết tóm lược

3.1.1 Khái quát chung

Đến nay người ta quan niệm phân tử như là một hệ gồm một số giới hạn các hạt nhân nguyên tử và các electron được phân bố theo một quy luật xác định trong không gian tạo thành một cấu trúc bền vững.

Về nguyên tắc, khi khảo sát phân tử ta phải giải phương trình sóng:

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

để xác định hàm sóng ψ mô tả các trạng thái của phân tử và các trị riêng năng lượng E tương ứng.

Do phân tử là hệ phức tạp nên bài toán phải giải bằng phương pháp gần đúng.

Toán tử Hamilton có dạng:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{U}_{ee} + \hat{U}_{en} + \hat{U}_{nn}$$

Do hạt nhân nặng hơn electron hàng vạn lần nên động năng của hạt nhân \hat{T}_n có thể bỏ qua và tương tác đẩy giữa các hạt nhân \hat{U}_{nn} là hằng số. Vậy thực tế:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{U}_{en} + \hat{U}_{ee}$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2 \quad - \text{Động năng của electron.}$$

$$\hat{U}_{en} = \sum_i^N \sum_A \frac{Z_A e^2}{r_{Ai}} \quad - \text{Thế năng tương tác giữa hạt nhân và electron.}$$

$$\hat{U}_{ee} = \sum_i^N \sum_{j<i}^N \frac{Ze^2}{r_{ij}} \quad - \text{Thế năng tương tác giữa các electron với nhau}$$

Gần đúng Born-Oppenheimer chỉ tính đến \hat{T}_e và \hat{U}_{en}

$$\hat{H}' = \hat{T}_e + \hat{U}_{en}$$

Gần đúng Hartree-Fock. Do bỏ qua \hat{U}_{en} đã dẫn đến kết quả quá xa với thực tế nên Hartree đã trung bình hoá thành phần \hat{U}_{en} với hàm sóng ở dạng:

$$\psi = \prod_i^n \psi_i$$

Để phù hợp với nguyên lí Pauli, hàm sóng phải là phản đối xứng nên Fock đã viết hàm sóng dưới dạng định thức Slater:

$$\Psi = (N!)^{-1/2} |\psi_i \sigma_i|$$

Đối với phân tử, Roothaan đã chọn hàm sóng dưới dạng tổ hợp tuyến tính MO- LCAO (Molecular Orbital - Linear Combination of Atomic Orbitals).

$$\psi = \sum_i^n c_i \phi_i$$

Để xác định hàm sóng ψ và năng lượng E cho hệ phân tử người ta thường sử dụng phương pháp biến phân:

$$E = \frac{\int \psi \hat{H} \psi \, d\tau}{\int \psi \psi \, d\tau}$$

3.1.2 Phương pháp liên kết hoá trị (VB - Valence Bond)

Ở phương pháp này người ta thừa nhận trong phân tử, các electron tồn tại riêng lẻ và phân bố trên các AO. Liên kết hình thành phải do một cặp electron tham gia.

Minh hoạ cho phương pháp VB là bài toán hiđro và giải theo phương pháp biến phân dẫn tới kết quả.

Năng lượng của phân tử H_2 là:

$$E_{\pm} = 2E_H + \frac{C \pm A}{1 \pm S^2}$$

Hàm sóng trong phân tử được xác định là:

$$\psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} [1s_a(1)1s_b(2) \pm 1s_a(2)1s_b(1)]$$

ở đây ta kí hiệu: $\psi_{1s_a} = 1s_a$; $\psi_{1s_b} = 1s_b$;

E_H - năng lượng của nguyên tử H ở dạng cô lập và ở trạng thái cơ bản.

$$C = \iint 1s_a(1)1s_b(2) H 1s_a(1)1s_b(2)d\tau_1d\tau_2 \quad - \text{Tích phân Coulông}$$

$$A = \iint 1s_a(1)1s_b(2) H 1s_a(2)1s_b(1)d\tau_1d\tau_2 \quad - \text{Tích phân trao đổi}$$

$$S = \int 1s_a(1)1s_b(2)d\tau_1 = \int 1s_a(2)1s_b(1)d\tau_2 \quad - \text{Tích phân xen phủ}$$

Trong phương pháp VB người ta cũng chú ý đến trạng thái liên kết cộng hoá trị và ion.
Vi vậy:

$$\psi_{H_2} = c_1\psi_{ht} + c_2\psi_{ion}$$

Thuyết lai hoá. Pauling đã đưa ra khái niệm lai hoá trong thuyết VB.

Các obitan lai hoá là những tổ hợp tuyến tính các AO và mô tả trạng thái đặc biệt của nguyên tử.

Lai hoá sp: $1AO-s + 1AO-p_z = 2AO-sp$

2AO-sp là: $d_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s + p_z)$

$$d_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s - p_z)$$

Lai hoá sp²: $1AO-s + 2AO-p = 3AO-sp^2$

3AO-sp² là: $t_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(s + \sqrt{2} p_x)$

$$t_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\sqrt{2} s - p_x + \sqrt{3} p_y)$$

$$t_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\sqrt{2} s - p_x - \sqrt{3} p_y)$$

Lai hoá sp³: $1AO-s + 3AO-p = 4AO-sp^3$

4AO-sp³ là: $te_1 = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z)$

$$te_2 = \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z)$$

$$te_3 = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z)$$

$$te_4 = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z)$$

$$s = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}; \quad p_x = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta \cos\varphi;$$

$$p_y = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta \sin\varphi; \quad p_z = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$$

3.1.3 Phương pháp obitan phân tử (MO-Molecular Orbital)

Thuyết MO thừa nhận là các electron được phân bố trên các MO chung toàn phân tử. Những MO này được xác định từ sự tổ hợp tuyến tính của các AO (MO-LCAO).

Ion phân tử hydro H_2^+ được lấy làm ví dụ để diễn giải cho phương pháp này.

Áp dụng phương pháp biến phân và các nguyên lí, quy tắc thông dụng của cơ học lượng tử cho trường hợp này chúng ta có các nghiệm sau:

Năng lượng của hệ:
$$E_{\pm} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}$$

Hàm sóng tương ứng:

$$\psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_a \pm 1s_b); \quad \alpha, \beta < 0$$

$$\alpha = \int 1s_a \hat{H} 1s_a d\tau = \int 1s_b \hat{H} 1s_b d\tau \quad - \text{Tích phân Culông}$$

$$\beta = \int 1s_a \hat{H} 1s_b d\tau = \int 1s_b \hat{H} 1s_a d\tau \quad - \text{Tích phân trao đổi.}$$

$$S = \int 1s_a 1s_b d\tau \quad - \text{Tích phân xen phủ với } 0 < S < 1$$

Từ các giá trị E và ψ thu được, người ta tiến hành xây dựng các giản đồ MO bao gồm:

MO liên kết ứng với E_+ và ψ_+

MO phản liên kết ứng với E_- và ψ_-

Trong trường hợp cụ thể, người ta tổ hợp các hàm sóng mô tả các electron hóa trị tham gia tạo liên kết và xác định phần trăm (trọng số) của từng obitan tham gia liên kết thông qua hệ số c_i .

3.1.4 Phương pháp HMO (Hückel's Molecular Orbital)

Đây là phương pháp MO áp dụng cho các dạng hợp chất liên hợp π . Nghĩa là khi xác định năng lượng và hàm sóng cho hệ phân tử này người ta chỉ xét đến các electron π tham gia tạo thành liên kết.

Đối với hệ liên hợp π mạch thẳng với n electron π :

$$\psi_i = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + \dots + c_n\phi_n$$

Áp dụng phương pháp biến phân và các quy tắc riêng do Hückel đề xướng dẫn tới định thức:

$$D_n = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & & & & & & \vdots \\ \vdots & & & & & & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & x \end{vmatrix}$$

Với $E = \alpha - x\beta$

Giải định thức thế kí D_n chúng ta sẽ xác định được giá trị năng lượng E_i và hàm sóng ψ_i của hệ.

Trong trường hợp mạch thẳng (polien) ta có thể áp dụng công thức hạ bậc định thức D_n bằng biểu thức:

$$D_n = xD_{n-1} - D_{n-2}$$

Cũng có thể sử dụng biểu thức do Coulson đưa ra để xác định:

$$E_i = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{i\pi}{n+1}\right)$$

$$C_{ir} = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin\left(\frac{ri\pi}{n+1}\right)$$

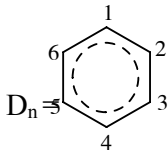
trong đó: i - là obitan thứ i ;

n - là số lượng nguyên tử cacbon trong phân tử;

r - là nguyên tử cacbon thứ r .

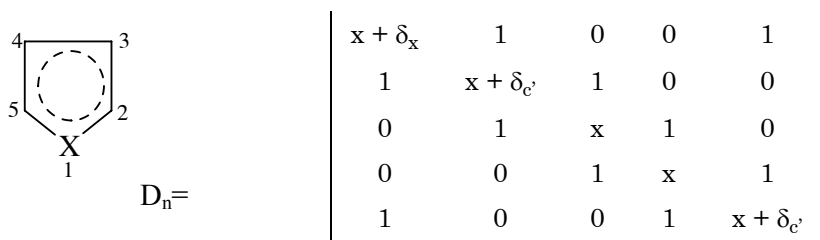
Đối với hệ liên hợp π mạch vòng, ví dụ vòng benzen, định thức thế kí sẽ có dạng:

$$6 \quad \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \end{vmatrix}$$



Giải định thức D_n tìm x và suy ra giá trị E_i ; kết hợp với điều kiện chuẩn hoá của hàm sóng để xác định các giá trị c_{ir} cho hàm sóng ψ_i .

Đối với hệ liên hợp π cho hợp chất dị vòng thì cách tiến hành cho bài toán này cũng tương tự như trường hợp mạch thẳng và mạch vòng. Ở đây ta phải chú ý đến sự ảnh hưởng của dị tố X. Ví dụ:



δ_x - gia số ảnh hưởng của dị tố X;

δ_c - gia số gây ra đối với cacbon khi có mặt của X.

Giải định thức này để xác định E_i và ψ_i của hệ.

3.1.5 Sơ đồ MO (π)

Từ các giá trị E_i và ψ_i thu được của phương pháp HMO người ta xây dựng được các sơ đồ MO (π) nhằm tìm hiểu cơ chế phản ứng và các vấn đề liên quan đến cấu trúc của hợp chất khảo cứu thông qua các thông số sau:

Mật độ electron:
$$q_r = \sum_{i=1}^n v_i c_{ir}^2$$

Bậc liên kết:
$$P_{rs} = \sum_{i=1}^n v_i c_{ir} c_{is}$$

Chỉ số hoá trị tự do: $F_r = 4,732 - N_r$

v_i - nhận các giá trị 0, 1, 2;

i - orbital thứ i ;

r - nguyên tử cacbon thứ r ;

s - nguyên tử cacbon thứ s ;

N_r - bậc liên kết có thể có quanh nguyên tử cacbon thứ r .

3.2 Bài tập áp dụng

3.1. Khảo sát các biểu thức toán cho các AO lai hoá

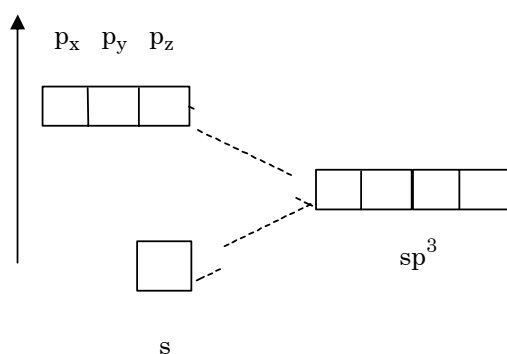
a) Hãy cho biết nguyên tắc xây dựng các AO lai hoá.

b) Hãy minh họa nguyên tắc cách xác định các hệ số tổ hợp a_i, b_i, \dots đối với kiểu lai hoá sp^2 .

Trả lời

a) Nguyên tắc xây dựng các AO lai hoá là:

– Có bao nhiêu AO tham gia lai hoá thì có bấy nhiêu AO hình thành lai hoá. Ví dụ kiểu lai hoá sp^3 có 1AO-s và 3AO-p tham gia sẽ dẫn đến 4AO lai hoá: $1AO-s + 3AO-p = 4AO-sp^3$. Về mặt năng lượng ta có thể hình dung theo sơ đồ sau:



– Các hàm lai hoá thu được dựa trên phương pháp tổ hợp tuyến tính các AO tham gia lai hoá.

$$\psi_i = a_i \phi_1 + b_i \phi_2 + c_i \phi_3 + \dots$$

Như kiểu lai hoá sp^3 sẽ có 4 hàm lai hoá ψ

cụ thể:
$$\psi_1 = a_1s + b_1p_x + c_1p_y + d_1p_z$$

$$\psi_2 = a_2s + b_2p_x + c_2p_y + d_2p_z$$

$$\psi_3 = a_3s + b_3p_x + c_3p_y + d_3p_z$$

$$\psi_4 = a_4s + b_4p_x + c_4p_y + d_4p_z$$

b) Trường hợp đối với kiểu lai hoá sp^2 là do 1AO-s tổ hợp với 2 AO-p tạo ra 2AO- sp^2 . Cụ thể là:

$$\psi_1 = a_1s + b_1p_x + c_1p_y$$

$$\psi_2 = a_2s + b_2p_x + c_2p_y$$

$$\psi_3 = a_3s + b_3p_x + c_3p_y$$

Để xác định được 9 hệ số tổ hợp a_i, b_i, c_i đòi hỏi phải có đủ 9 phương trình liên hệ các hệ số cần tìm. Dựa vào các hàm AO s, p là trục chuẩn ta dễ dàng xây dựng được 9 phương trình tương đương như sau:

Do các hàm s và p_x, p_y, p_z đã chuẩn hoá nên ta có 3 phương trình:

$$a_1^2 + b_1^2 + c_1^2 = 1 \quad (1)$$

$$a_2^2 + b_2^2 + c_2^2 = 1 \quad (2)$$

$$a_3^2 + b_3^2 + c_3^2 = 1 \quad (3)$$

Mặt khác, do các AO tham gia lai hoá có tính trực giao, vì vậy ta sẽ có các cặp hàm sau:

$$a_1a_2 + b_1b_2 + c_1c_2 = 0 \quad (4)$$

$$a_1a_3 + b_1b_3 + c_1c_3 = 0 \quad (5)$$

$$a_2a_3 + b_2b_3 + c_2c_3 = 0 \quad (6)$$

Ngoài ra do lai hoá sp^2 là lai hoá tam giác nên chúng ta thực hiện một số phép đối xứng thích hợp để chuyển AO lai hoá này thành AO lai hoá khác. Ví dụ phép phản chiếu $\sigma(xz)$ thì hàm ψ_2 thành ψ_3 , nghĩa là:

$$\sigma(xz)[a_2s + b_2p_x + c_2p_y] = (a_3s + b_3p_x + c_3p_y) \quad (7)$$

Trong phép phản chiếu $\sigma(xz)$, từ hình vẽ ta nhận thấy AO-s có đối xứng cầu, AO- p_x hướng theo trục x không đổi dấu, còn p_y sẽ có chiều ngược lại. Như thế

$$\sigma(xz)[a_2s + b_2p_x + c_2p_y] = (a_2s + b_2p_x - c_2p_y) \quad (8)$$

Khi so sánh kết quả ở (7) với (8) sẽ dẫn tới:

$$a_3 = a_2; \quad b_3 = b_2; \quad c_3 = -c_2 \quad (9)$$

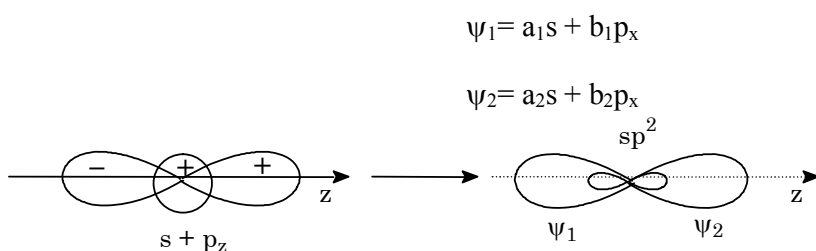
Với 9 phương trình vừa xác lập được, về nguyên tắc, chúng ta giải chúng và thu được 9 hệ số tổ hợp.

3.2. Dựa vào hình học phân tử hãy xác định nhanh các hệ số tổ hợp AO lai hoá và dấu của chúng cho các trường hợp sau:

- Kiểu lai hoá sp;
- Kiểu lai hoá sp^2 .

Trả lời

a) Lai hoá sp là do sự tổ hợp tuyến tính sau:



Hai hàm lai hoá ψ_1 và ψ_2 thu được cùng hướng dọc theo trục z nhưng ngược chiều nhau. Trong kiểu lai hoá sp này chỉ có AO-s và AO- p_z tham gia lai hoá nên đương nhiên mỗi AO lai hoá sẽ đóng góp 1/2 tính chất s và 1/2 tính chất p, có nghĩa là $a_1^2 = a_2^2$ và $b_1^2 = b_2^2$. Như thế về trị số tuyệt đối các hệ số đều cùng bằng $1/\sqrt{2}$.

Với kết quả này ta có thể viết các hàm lai hoá như sau:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s + p_z)$$

Do ψ_2 có hướng ngược lại nên hàm lai hoá ψ_2 có dạng:

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s - p_z)$$

Người ta cũng có thể biểu diễn 2 hàm lai hoá này dưới dạng ma trận sau:

$$\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s \\ p_z \end{pmatrix}$$

b) Đối với kiểu lai hoá sp^2 , về nguyên tắc ta có 3 hàm lai hoá sau:

$$\psi_1 = a_1s + b_1p_x + c_1p_y$$

$$\psi_2 = a_2s + b_2p_x + c_2p_y$$

$$\psi_3 = a_3s + b_3p_x + c_3p_y$$

Ở kiểu lai hoá sp^2 sẽ có 1/3 tính chất s và 2/3 tính chất p. Ta xét cụ thể từng hàm lai hoá (xem hình vẽ ở bài 3.1).

Đối với hàm lai hoá ψ_1 hướng theo trục x nên phần đóng góp cho các hệ số chỉ có tính chất s và tính chất p_x , như thế một cách trực giác ta có:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}s + \sqrt{\frac{2}{3}}p_x$$

(Phần đóng góp của p_y sẽ bằng không vì hàm này không hướng theo trục x).

Đối với hai hàm lai hoá còn lại ψ_2 và ψ_3 các phần đóng góp của AO-s và AO- p_x và AO- p_y như sau:

AO-s đóng góp là 1/3 cho mỗi hàm lai hoá.

AO-p đóng góp chỉ còn lại 1/3 chia đều cho 2 hàm ψ_1 và ψ_2 nên trị số tuyệt đối sẽ là $\frac{1}{\sqrt{6}}$ và đều mang dấu “-” vì chúng đều nằm dưới trục x. Do AO- p_y không tham gia đóng góp cho hàm ψ_1 nên phần đóng góp của chúng chia đều cho 2 hàm ψ_2 và ψ_3 là 1/2, nghĩa là trị số tuyệt đối là $1/\sqrt{2}$. Ở đây hệ số này mang dấu “-” đối với hàm ψ_3 vì chúng hướng ngược chiều với trục y. Vậy hàm ψ_2 và ψ_3 có dạng:

$$\begin{aligned}\psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x + \frac{1}{\sqrt{2}}p_y \\ \psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x - \frac{1}{\sqrt{2}}p_y\end{aligned}$$

Theo thông lệ ta viết kết quả thu được dưới dạng ma trận sau:

$$\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s \\ p_x \\ p_y \end{pmatrix}$$

3.3. Hãy chứng minh các hàm lai hoá thuộc dạng sp^2 là trực giao từng đôi một.

$$\begin{aligned}\text{Cho } \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}}2s + \sqrt{\frac{2}{3}}2p_y \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}}2s - \frac{1}{\sqrt{6}}2p_y + \frac{1}{\sqrt{2}}2p_x \\ \psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}}2s - \frac{1}{\sqrt{6}}2p_y - \frac{1}{\sqrt{2}}2p_x\end{aligned}$$

Các AO-2s, 2p_x, 2p_y đều là những hàm trục chuẩn.

Trả lời

Xét 2 hàm ψ_1 và ψ_2 :

$$\int \psi_1^* \psi_2 d\tau = 0 \quad (\text{Điều kiện trục giao})$$

Thay giá trị ψ_1 và ψ_2 đã cho vào biểu thức này sẽ có:

$$\begin{aligned} \int \psi_1^* \psi_2 d\tau &= \int \left(\frac{1}{\sqrt{3}} 2s^* + \sqrt{\frac{2}{3}} 2p_y^* \right) \left(\frac{1}{\sqrt{3}} 2s - \frac{1}{\sqrt{6}} 2p_y + \frac{1}{\sqrt{2}} 2p_x \right) d\tau \\ &= \frac{1}{3} \int 2s^* 2s d\tau + \frac{\sqrt{2}}{3} \int 2s 2p_y^* d\tau - \frac{1}{\sqrt{18}} \int 2p_y 2s^* d\tau - \frac{1}{3} \int 2p_y^* 2p_y \\ &\quad + \frac{1}{\sqrt{6}} \int 2s^* 2p_x d\tau + \frac{1}{\sqrt{3}} \int 2p_y^* 2p_x d\tau \end{aligned}$$

Do các hàm 2s, 2p_x, 2p_y đã trục giao nên ta có thể viết:

$$\int \psi_1^* \psi_2 d\tau = \frac{1}{3} \int 2s^* 2s d\tau - \frac{1}{3} \int 2p_y^* 2p_y d\tau$$

Các hàm AO cũng đã chuẩn hoá, vì vậy các dạng tích phân này đều bằng đơn vị. Nên:

$$\int \psi_1^* \psi_2 d\tau = \frac{1}{3} - \frac{1}{3} = 0$$

Điều này chứng tỏ ψ_1 và ψ_2 là 2 hàm trục giao với nhau.

Cũng bằng cách tính tương tự chúng ta cũng dễ dàng chứng minh được:

$$\int \psi_1^* \psi_3 d\tau = 0 \quad \text{và} \quad \int \psi_2^* \psi_3 d\tau = 0$$

Có thể nói rằng 3 hàm lai hoá ψ_1 , ψ_2 và ψ_3 thuộc dạng sp^2 là trục giao từng đôi một.

3.4. Người ta biết 2 hàm lai hoá ψ_1 và ψ_2 mô tả trạng thái lai hoá của nguyên tử oxi trong phân tử H₂O có dạng:

$$\psi_1 = 0,45.2s + 0,71.2p_y + 0,55.2p_x$$

$$\psi_2 = 0,45.2s - 0,71.2p_y + 0,55.2p_x$$

Hãy chứng minh 2 hàm này trục giao với nhau, biết rằng các AO-2s, 2p_x, 2p_y đều là những hàm trục chuẩn.

Trả lời

Áp dụng điều kiện trục giao ta có:

$$\int \psi_1^* \psi_2 d\tau = 0$$

Thay giá trị ψ_1 và ψ_2 đã cho vào biểu thức này sẽ có:

$$\int \psi_1^* \psi_2 d\tau = \int (0,45 \cdot 2s^* + 0,71 \cdot 2p_y^* + 0,55 \cdot 2p_x^*) (0,45 \cdot 2s - 0,71 \cdot 2p_y + 0,55 \cdot 2p_x) d\tau$$

Khai triển tích phân sẽ dẫn đến biểu thức sau:

$$\begin{aligned} \int \psi_1^* \psi_2 d\tau = & \int (0,45)^2 2s^* 2s d\tau + \int (0,71)(0,45) 2p_y^* 2s d\tau + \int (0,55)(0,45) 2p_x^* 2s d\tau \\ & + \int (0,71)(0,45) 2p_y^* 2p_y d\tau - \int (0,71)^2 2p_y^* 2p_y d\tau + \int (0,71)(0,55) 2p_y^* 2p_x d\tau \\ & - \int (0,55)(0,71) 2p_x^* 2p_y d\tau + \int (0,55)^2 2p_x^* 2p_x d\tau \end{aligned}$$

Theo đầu bài các AO-2s, $2p_x$, $2p_y$ đều là những hàm trực chuẩn, do đó biểu thức có thể rút lại ở dạng sau:

$$\int \psi_1^* \psi_2 d\tau = 0,55^2 \int 2p_x^* 2p_x d\tau - (0,71)^2 \int 2p_y^* 2p_y d\tau + (0,45)^2 \int 2s^* 2s d\tau$$

Biểu thức cuối cùng sẽ là:

$$\int \psi_1^* \psi_2 d\tau = 0,55^2 \tau - (0,71)^2 \tau + (0,45)^2 \tau = 0$$

Kết quả này chứng tỏ hàm ψ_1 và ψ_2 là trực giao với nhau.

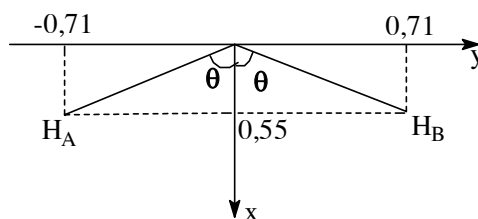
3.5. Hãy chứng minh rằng các hàm lai hoá ψ_1 và ψ_2 mô tả cho nguyên tử oxi trong phân tử H_2O hướng theo các trục để làm thành một góc liên kết là $104,5^\circ$.

$$\psi_1 = 0,45 \cdot 2s + 0,71 \cdot 2p_y + 0,55 \cdot 2p_x$$

$$\psi_2 = 0,45 \cdot 2s - 0,71 \cdot 2p_y + 0,55 \cdot 2p_x$$

Trả lời

Chúng ta biết rằng AO-2s có dạng hình cầu, còn 2 AO- $2p_y$ và $2p_x$ có phần đóng góp trong 2 hàm lai hoá ψ_1 và ψ_2 được hướng theo 2 trục y và x. Điều này có thể được biểu diễn bằng hình vẽ sau đây:



Từ hình vẽ này chúng ta nhận thấy hàm ψ_1 và ψ_2 được biểu diễn như những vector ứng với các hệ số đóng góp của $2p_x$ và $2p_y$. Góc θ dễ dàng được xác định bằng hệ thức:

$$\operatorname{tg}\theta = \frac{0,71}{0,55} = 1,29$$

hay $\theta = 52,24^\circ$ và $2\theta = 104,5^\circ$

3.6. Dựa vào các lí thuyết lượng tử về liên kết hãy:

- a) Mô tả liên kết OH đơn thuần là ion dưới dạng hàm sóng.
 b) Trình bày liên kết trên có một phần ion và một phần cộng hoá trị dưới dạng tổ hợp hàm sóng

Trả lời

a) Giả sử liên kết OH là ion, ta có thể mô tả như sau:

$$\text{O}^- - \text{H}^+ \quad \text{thì} \quad \psi_{\text{ion}}(\text{O}) = \psi_{2p_z}(1) \psi_{2p_z}(2)$$

$$\text{O}^+ - \text{H}^- \quad \text{thì} \quad \psi_{\text{ion}}(\text{H}) = \psi_{1s}(1) \psi_{1s}(2)$$

Hàm sóng biểu diễn liên kết OH hoàn toàn mang đặc tính ion có dạng:

$$\psi_{\text{ion}} = c_1 \psi_{2p_z}(1) \psi_{2p_z}(2) + c_2 \psi_{1s}(1) \psi_{1s}(2)$$

c_1, c_2 - hệ số biểu diễn sự đóng góp của AO- $2p_z$ và $1s$ vào quá trình hình thành liên kết.

b) Khi liên kết O-H vừa mang tính ion vừa mang tính cộng hoá trị thì hàm sóng được viết dưới dạng:

$$\Psi = A\psi_{\text{h.trị}} + B\psi_{\text{ion}}$$

Ta lại biết, năng lượng liên kết E ứng với ψ bao giờ cũng thấp hơn $E_{\text{h.trị}}$ hay E_{ion} khi tách riêng biệt. Lúc này $\psi_{\text{h.trị}}$ và ψ_{ion} sẽ là:

$$\psi_{\text{h.trị}} = c'_1 \psi_{1s}(1) \psi_{2p_z}(2) + c'_2 \psi_{1s}(2) \psi_{2p_z}(1)$$

$$\psi_{\text{ion}} = c_1 \psi_{2p_z}(1) \psi_{2p_z}(2) + c_2 \psi_{1s}(1) \psi_{1s}(2)$$

A, B là hệ số biểu hiện sự đóng góp phần trăm của từng dạng liên kết.

3.7. Từ kiểu lai hoá sp^3 hãy chứng minh hai hàm lai hoá te_1 và te_2 là trực giao với nhau.

$$\text{cho:} \quad te_1 = s + p_x + p_y + p_z$$

$$te_2 = s - p_x - p_y + p_z$$

Các AO- $s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ là chuẩn hoá.

Trả lời

Theo điều kiện trực giao $\int \psi^* \psi d\tau = 0$ áp dụng cho bài toán này ta có:

$$\int te_1 te_2 d\tau = \int (s + p_x + p_y + p_z)(s - p_x - p_y + p_z) d\tau$$

Sau khi khai triển ta có thể viết:

$\int s p_x d\tau = \int p_x p_y d\tau = \int p_z s d\tau \dots = 0$ vì các hàm này trực giao với nhau, còn các tích phân:

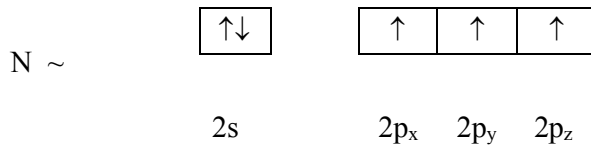
$$\int s^2 d\tau - \int p_x^2 d\tau - \int p_y^2 d\tau + \int p_z^2 d\tau = 1 - 1 - 1 + 1 = 0$$

Kết quả này đã chứng tỏ hai hàm te_1 và te_2 là trực giao với nhau.

3.8. Dựa vào lí thuyết VB hãy viết phân không gian của hàm sóng biểu diễn liên kết cộng hoá trị được hình thành trong phân tử N_2 . Biết rằng ở N_2 có 2 liên kết π và 1 liên kết σ .

Trả lời

Cấu hình electron của N là: $1s^2 2s^2 2p^3$ hay

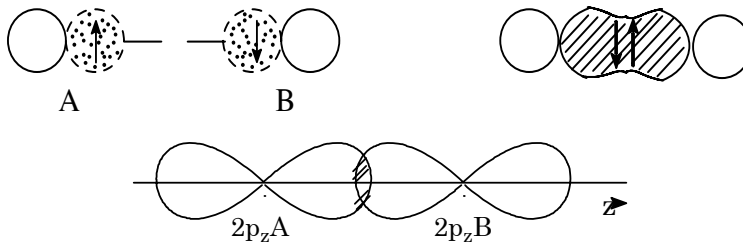


Kí hiệu: $\psi_{N_2 p_x A} = \psi_{2 p_x A} = 2 p_x A$

$\psi_{N_2 p_x B} = \psi_{2 p_x B} = 2 p_x B$ v.v...

Chúng ta hình dung sự hình thành liên kết trong N_2 như sau:

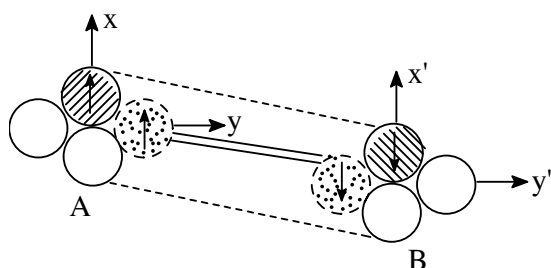
Ta chọn trục z nối 2 hạt nhân nitơ hướng thẳng vào nhau để tạo ra liên kết σ .



Hàm sóng ψ_1 mô tả phần không gian sự hình thành liên kết σ trong phân tử N_2 là:

$$\psi_1 = \psi_{2p_zA}(1) \psi_{2p_zB}(2) + \psi_{2p_zA}(2) \psi_{2p_zB}(1)$$

Hai AO- $2p_x$ và $2p_y$ của nitơ hướng theo trục x và y và thẳng góc với trục z. Hai AO- $2p_x$ và $2p_y$ của nguyên tử nitơ A và B khi tiến lại gần nhau trong quá trình hình thành liên kết sẽ xen phủ để tạo ra liên kết π .



Hàm sóng ψ_2 và ψ_3 mô tả phần không gian cho liên kết π hình thành sẽ là:

$$\psi_2 = \psi_{2p_xA}(3) \psi_{2p_xB}(4) + \psi_{2p_xA}(4) \psi_{2p_xB}(3)$$

$$\psi_3 = \psi_{2p_yA}(5) \psi_{2p_yB}(6) + \psi_{2p_yA}(6) \psi_{2p_yB}(5)$$

Tổng hợp lại hàm ψ chung (phần không gian) mô tả sự hình thành liên kết trong phân tử N_2 sẽ là:

$$\Psi = \psi_1 \psi_2 \psi_3$$

3.9. Hãy xác định những hệ số của hàm sóng ở trạng thái cơ bản cho phân tử LiH theo phương pháp VB dưới dạng:

$$\psi = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2$$

Ở đây ϕ_1 hàm sóng được xác lập do sự xen phủ giữa AO $2s$ (Li) và $1s$ (H), ϕ_2 hàm sóng mô tả sự xen phủ giữa AO $2p$ (Li) và $1s$ (H). Hai hàm ϕ_1 và ϕ_2 đều chưa chuẩn hoá.

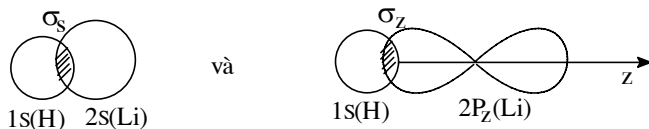
$$\text{Cho biết: } H_{11} = -9,48; \quad H_{22} = -10,19; \quad H_{12} = -2,12$$

$$S_{11} = 1,19; \quad S_{22} = 1,29; \quad S_{12} = 0,26$$

Các đại lượng này đều biểu diễn ở hệ đơn vị nguyên tử.

Trả lời

Ta hình dung quá trình hình thành liên kết σ trong phân tử LiH như sau:



Theo đầu bài: $\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$ (1)

Áp dụng nguyên lí biến phân:

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi \, d\tau}{\int \psi^* \psi \, d\tau} \quad (2)$$

Thay ψ ở (1) vào (2) ta có:

$$E = \frac{\int (c_1\phi_1 + c_2\phi_2) \hat{H} (c_1\phi_1 + c_2\phi_2) \, d\tau}{\int (c_1\phi_1 + c_2\phi_2)^2 \, d\tau}$$

Sau khi khai triển và kí hiệu các dạng tích phân tương ứng (xem giáo trình cơ sở hoá học lượng tử) ta thu được hệ phương trình tuyến tính thuần nhất.

$$(H_{11} - ES_{11})c_1 + (H_{12} - ES_{12})c_2 = 0 \quad (3)$$

$$(H_{12} - ES_{12})c_1 + (H_{22} - ES_{22})c_2 = 0$$

Hệ phương trình này có nghiệm với $c_1 \neq c_2 \neq 0$ khi:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E_{11} & H_{12} - E_{12} \\ H_{12} - E_{12} & H_{22} - E_{22} \end{vmatrix} = 0$$

Thay số liệu tương ứng và giải định thức ta sẽ thu được hai giá trị:

$$E_1 = -7,882; \quad E_2 = -7,863.$$

Để xác định c_1 và c_2 ở (1) ta thay giá trị E_1 vào hệ phương trình (3) sẽ có:

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{H_{12} - ES_{12}}{H_{11} - ES_{11}} = 2,40.$$

Từ đó suy ra $c_1=2,40$ và $c_2=1,00$

Do hàm ϕ_1 và ϕ_2 chưa chuẩn hóa nên ta phải xác định thừa số chuẩn hóa N.

$$\psi = N (c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2) = N (2,40 \phi_1 + 1,00 \phi_2) \quad (4)$$

Áp dụng điều kiện chuẩn hóa ta có:

$$\begin{aligned} \int \psi^2 d\tau &= N^2 \left[\int (2,40\phi_1 + 1,00\phi_2)^2 d\tau \right] = 1 \\ &= N^2 \left[2,4^2 \int \phi_1^2 d\tau + 1,0 \int \phi_2^2 d\tau + 4,8 \int \phi_1 \phi_2 d\tau \right] = 1 \\ &= N^2 [2,4^2 S_{11} + 1,0 S_{22} + 4,8 S_{12}] = 1 \end{aligned}$$

Thay các giá trị S_{11} , S_{22} và S_{12} ta có $N = 0,326$

Vậy hàm sóng ψ có dạng:

$$\psi = 0,782\phi_1 + 0,326\phi_2$$

3.10. Cho biết giá trị tích phân xen phủ giữa AO-1s (H) với AO-2s (C) để tạo thành liên kết σ (C-H) là 0,57. Giá trị này là 0,46 giữa AO-1s (H) với AO-2p_z (C). Hãy xác định giá trị tích phân xen phủ giữa AO-1s (H) với các AO lai hoá của cacbon cho các trường hợp sau:

- AO-1s (H) với AO-sp (C) dọc theo trục z.
- AO-1s (H) với AO-sp² (C) dọc theo trục z.
- AO-1s (H) với AO-sp³ (C) dọc theo trục z.

Trả lời

Theo lí thuyết, tích phân xen phủ được biểu diễn bằng biểu thức:

$$S_{ij} = \int \psi_i \psi_j d\tau$$

Áp dụng cho các trường hợp của bài toán ta có:

$$\text{a) } \psi_{sp} = d_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (s + p_z);$$

$$\psi_{1s} = 1s$$

$$\int \psi_{sp} \cdot \psi_{1s} dz = \int d_1 \cdot 1s dz = \int \frac{1}{\sqrt{2}} (s + p_z) 1s dz$$

$$\int \frac{1}{\sqrt{2}} s \cdot 1s dz + \int \frac{1}{\sqrt{2}} p_z \cdot 1s dz = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot 0,57 + \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot 0,46$$

$$\text{Vậy: } S_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (0,57 + 0,46) = 0,73$$

$$\text{b) } \psi_{sp^2} = t_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} (s + \sqrt{2} p_z);$$

$$\psi_{1s} = 1s$$

$$\int \psi_{sp^2} \cdot \psi_{1s} dz = \int t_1 \cdot 1s dz = \int \frac{1}{\sqrt{3}} (s + \sqrt{2} p_z) 1s dz$$

Khai triển và thay các giá trị tương ứng tích phân này ta sẽ có:

$$S_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} (0,57 + \sqrt{2} \cdot 0,46) = 0,70$$

$$c) \quad \psi_{sp^3} = te_1 = \frac{1}{2} (s + \sqrt{3} p_z);$$

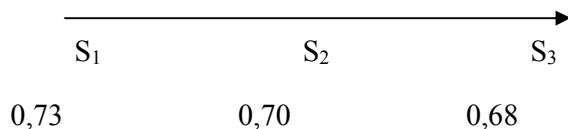
$$\psi_{1s} = 1s$$

$$\int \psi_{sp^3} \cdot \psi_{1s} dz = \int te_1 \cdot 1s dz = \int \frac{1}{2} (s + \sqrt{3} p_z) 1s dz$$

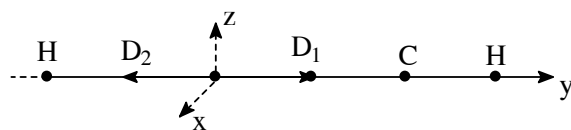
Một cách tương tự ta có:

$$S_3 = \frac{1}{2} (0,57 + \sqrt{3} \cdot 0,46) = 0,68$$

Như vậy các giá trị tích phân xen phủ thu được sẽ giảm dần theo chiều:



3.11. Khảo sát sự hình thành lai hoá trong phân tử thẳng hàng axetylen theo sơ đồ sau:



Cho biết các AO nào của cacbon đã tham gia tạo thành các hàm lai hoá.

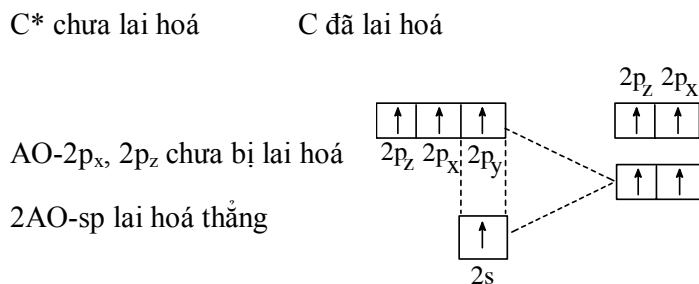
Tìm các hệ số khi tổ hợp các AO-lai hoá với giả thiết một trong các hệ số đó là α .

Các AO không tham gia lai hoá sẽ tạo thành liên kết gì ?

Từ kết quả thu được cho phân tử C_2H_2 có thể mở rộng cho phân tử BeH_2 thẳng hàng được không ? Nếu được thì hệ số của các hàm lai hoá là bao nhiêu ?

Trả lời

a) Theo sơ đồ đã cho ở đầu bài, ta dễ dàng nhận thấy rằng các AO- $2p_x$ và $2p_z$ không tham gia vào quá trình lai hoá theo hướng Oy (hướng D_1). Một cách định tính ta có thể hình dung như sau:



Như vậy ta có thể lập được các hàm:

$$\varphi_1 = a_1s + c_1p_y \quad \text{các hàm lai hoá}$$

$$\varphi_2 = a_2s + c_2p_y \quad \text{các hàm lai hoá}$$

$$\varphi_3 = 2p_z$$

$$\varphi_4 = 2p_x$$

b) Để xác định các hệ số trong các hàm lai hoá φ_1 và φ_2 chúng ta tiến hành như sau:

$$\varphi_1 = a_1s + c_1p_y$$

$$\varphi_2 = a_2s + c_2p_y$$

Ta đặt $a_1 = \alpha$ theo đầu bài, ở đây $\alpha < 1$.

Như chúng ta đã biết $\sum a_i^2 = 1$ hay

$$a_1^2 + a_2^2 = 1$$

hoặc $\alpha^2 + a_2^2 = 1$

Từ đó ta có: $a_2 = \sqrt{1 - \alpha^2}$ với $a_2 > 0$ (1)

Sự trực giao của φ_1 và φ_2 cho ta biểu thức:

$$a_1a_2 + c_1c_2 = 0$$

Ở đây a_1 và a_2 luôn luôn dương, còn c_1 và c_2 dấu sẽ biến đổi phụ thuộc vào chiều của AO. Như sơ đồ đã cho với φ_1 (hướng D_1) AO- $2p_y$ đóng góp phần dương, nghĩa là $c_1 > 0$, trái lại theo hướng D_2 của φ_2 , hàm AO- $2p$ có phần đóng góp âm, nghĩa là $c_2 < 0$.

Từ điều kiện chuẩn hoá.

$$a_1^2 + c_1^2 = 1 \quad \text{hay} \quad \alpha^2 + c_1^2 = 1 \quad \text{đối với hàm } \varphi_1$$

$$c_1 = \sqrt{1 - \alpha^2} \quad (2)$$

$$a_2^2 + c_2^2 = 1 \quad \text{hay} \quad 1 - \alpha^2 + c_2^2 = 1 \quad \text{đối với hàm } \varphi_2$$

$$c_2 = -\alpha \quad (3)$$

Từ kết quả tính ta có:

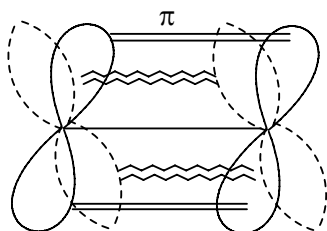
$$\varphi_1 = \alpha s + \sqrt{1 - \alpha^2} p_y \quad \varphi_3 = p_z \quad (4)$$

$$\varphi_2 = \sqrt{1 - \alpha^2} s - \alpha p_y \quad \varphi_4 = p_x$$

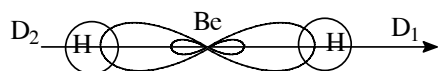
Kết quả này có thể được biểu diễn dưới dạng:

	s	p_x	p_y	p_z
φ_1	α	0	$\sqrt{1 - \alpha^2}$	0
φ_2	$\sqrt{1 - \alpha^2}$	0	$-\alpha$	0
φ_3	0	0	0	1
φ_4	0	1	0	0

c) Các AO không tham gia lai hoá $2p_x$ và $2p_z$ sẽ tham gia để tạo ra 2 liên kết π .



Đối với phân tử thẳng hàng BeH_2 cũng sẽ có hai hàm lai hoá:

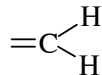


$$\varphi_1 = a_1 s + c_1 p$$

$$\varphi_2 = a_2s - c_2p \text{ (do có hướng ngược lại)}$$

3.12. Biết nguyên tử C trong phân tử etylen có lai hoá sp^2 hãy:

a) Thiết lập các hàm lai hoá của cacbon trong nhóm cấu tạo phẳng



biết rằng hướng của các hàm lai hoá D_1, D_2, D_3 nằm trong mặt phẳng xOy . D_1 và D_2 đối xứng qua mặt phẳng yoz .

Cho $a = \alpha$; góc $\widehat{HCH} = 118^\circ$.

b) Khảo sát các hàm lai hoá φ_1 và φ_3 biến thiên theo góc ϕ từ $0 \div 360^\circ$.

Bằng đồ thị vẽ hình dạng các hàm lai hoá φ_1 và φ_3 cho các AO:

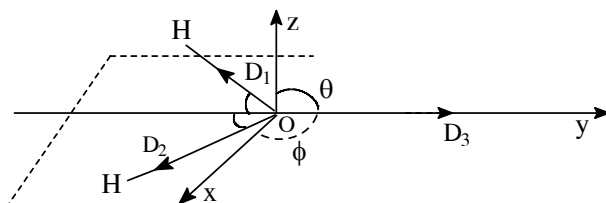
$$2s = 1 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$2p_x = \sqrt{3} \sin\theta \cos\phi$$

$$2p_y = \sqrt{3} \sin\theta \sin\phi$$

Trả lời

Theo đầu bài ta lập sơ đồ tổng quát hướng của các hàm lai hoá:



a) Theo sơ đồ này các liên kết đều nằm trong mặt phẳng xOy ; $AO-2p_z$ không tham gia vào quá trình lai hoá. Như vậy chỉ có $3AO-s, p_x, p_y$ tham gia để tạo thành 3 hàm lai hoá:

$$\varphi_1 = a_1s + b_1p_x + c_1p_y$$

$$\varphi_2 = a_2s + b_2p_x + c_2p_y$$

$$\varphi_3 = a_3s + b_3p_x + c_3p_y$$

Hàm φ_1 và φ_2 là tương đương vì ứng với liên kết C-H. Nếu ta lấy hàm φ_1' là đối xứng với φ_1 qua mặt yoz sẽ có hàm φ_2 , nghĩa là $\varphi_1' = \varphi_2$.

Do AO-2s là đối xứng cầu nên chúng luôn luôn không thay đổi.

Theo hướng x, hàm $2p_x$ khi thực hiện phép đối xứng qua mặt yOz thì $2p_x \rightarrow -2p_x$

Theo hướng y, hàm $2p_y$ không thay đổi dấu. Vậy ta viết:

$$\varphi_1 = a_1s + b_1p_x + c_1p_y$$

$$\varphi_1' = a_1s - b_1p_x + c_1p_y$$

Do $\varphi_1' = \varphi_2$ nên kéo theo:

$$a_1 = a_2; \quad b_2 = -b_1; \quad c_2 = c_1 \quad (1)$$

Mặt khác ta lại biết: $a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 = 1$

Với $a_1 = \alpha$ ta sẽ dễ dàng rút ra:

$$a_1 = a_2 = \alpha \quad \text{và} \quad a_3 = \sqrt{1 - 2\alpha^2} \quad (2)$$

Xét theo hướng D_3 thì nhận thấy D_3 sẽ thẳng góc với $2p_x$, có nghĩa $2p_x$ không tham gia vào quá trình tạo lập hàm φ_3 .

$$b_3 = 0 \quad (3)$$

Chúng ta lại biết: $b_1^2 + b_2^2 + b_3^2 = 1$

$$\text{mà} \quad b_2 = -b_1$$

$$\text{Nên} \quad b_1^2 + b_2^2 = 1 \rightarrow b_1 = -b_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (4)$$

Cuối cùng ta phải xác định c_3 . Từ điều kiện chuẩn hoá, đối với hàm φ_3 ta có:

$$a_3^2 + b_3^2 + c_3^2 = 1$$

Thay giá trị a_3 ở (2) và b_3 (3) vào biểu thức này sẽ dẫn đến

$$1 - 2\alpha^2 + 0 + c_3^2 = 1$$

$$c_3 = \pm\alpha\sqrt{2}$$

Do D_3 hướng theo $2p_y$ nên giá trị:

$$c_3 = +\alpha\sqrt{2} \quad (5)$$

Áp dụng điều kiện trực giao của hàm φ_1 và φ_3 ta có:

$$a_1 a_3 + b_1 b_3 + c_1 c_3 = 0$$

hay
$$\alpha \sqrt{1-2\alpha^2} + \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot 0 + \alpha \sqrt{2} \cdot c_1 = 0$$

$$c_1 = -\sqrt{\frac{1-2\alpha^2}{2}} = c_2 \quad (6)$$

Với các hệ số xác định được ta có các hàm lai hoá sau:

$$\varphi_1 = \alpha s + \frac{1}{\sqrt{2}} p_x - \sqrt{\frac{1-2\alpha^2}{2}} p_y$$

$$\varphi_2 = \alpha s - \frac{1}{\sqrt{2}} p_x - \sqrt{\frac{1-2\alpha^2}{2}} p_y \quad (7)$$

$$\varphi_3 = \sqrt{1-2\alpha^2} \cdot s + \alpha \sqrt{2} p_y$$

Thông số α có thể xác định từ các dữ kiện đã cho ở đầu bài. Quả vậy, theo sơ đồ ta có:

$$\cos(D_1, D_2) = \frac{b_1 b_2 + c_1 c_2}{\sqrt{b_1^2 + c_1^2} \sqrt{b_2^2 + c_2^2}}$$

hay
$$= \frac{-\frac{1}{2} + \frac{1-2\alpha^2}{2}}{\left(\sqrt{\frac{1}{2} + \frac{1-2\alpha^2}{2}}\right)^2}$$

Sau khi biến đổi ta có:
$$\cos 118^\circ = -\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \longrightarrow \alpha^2 = 0,32 \text{ Vậy } \alpha = 0,56.$$

b) Muốn khảo sát hàm lai hoá φ_1 và φ_3 ta phải chuyển các hàm này về dạng biến số ϕ . Từ hệ thức (7) ta viết hàm φ_1 .

$$\varphi_1 = \alpha s + \frac{1}{\sqrt{2}} p_x - \sqrt{\frac{1-2\alpha^2}{2}} p_y$$

Đối với hàm φ_3 ta viết:
$$\varphi_3 = \sqrt{1-2\alpha^2} \cdot s + \alpha \sqrt{2} p_y$$

Thay các giá trị s , p_y và α vào sẽ dẫn tới:

$$\varphi_3 = \sqrt{1-2\alpha^2} + \alpha \sqrt{2} \sqrt{3} \sin\theta \sin\phi$$

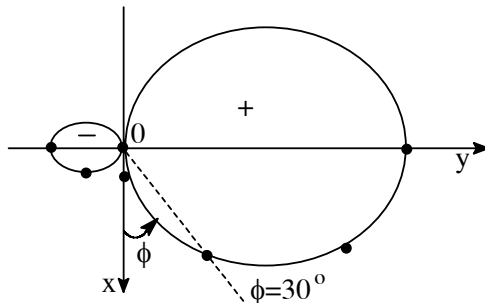
Một cách hoàn toàn tương tự, với $\alpha = 0,56$; $\theta = 90^\circ$, sau khi thực hiện biến đổi ta thu được hàm φ_3 :

$$\varphi_3 = 0,61 + 1,37\sin\phi \quad (8)$$

Khi ϕ biến đổi sẽ dẫn đến sự biến thiên của hàm φ_3 . Ta lập bảng để biểu diễn sự biến thiên đó.

Góc ϕ ($^\circ$)	-90	-60	-30	0	30	60	90
φ_3 lai hoá	-0,77	-0,57	-0,08	0,6	1,28	1,77	1,97
φ_3^2	0,59	0,32	0,006	0,36	1,64	3,13	3,86

Từ các số liệu dẫn ra từ bảng trên ta có thể biểu diễn hình dạng obitan lai hoá φ_3 dưới đây. Khi muốn tìm hiểu mật độ xác suất ta chỉ việc bình phương hàm lai hoá tương ứng. Lúc này ta thu được hình dạng đối xứng qua hướng D_3 .



Hình dạng hàm φ_3 (AO-lai hoá)

Thay các giá trị p_x , p_y và s vào sẽ dẫn đến:

$$\varphi_1 = \alpha + \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{3} \sin\theta \cos\phi - \sqrt{\frac{1-2\alpha^2}{2}} \sqrt{3} \sin\theta \sin\phi$$

Do các hàm lai hoá chỉ nằm trong mặt phẳng xOy nên góc $\theta = 90^\circ$, $\sin\theta = 1$ và $\alpha = 0,56$. Hàm φ_1 sẽ có dạng:

$$\varphi_1 = 0,56 + 1,22\cos\phi - 0,73\sin\phi \quad (9)$$

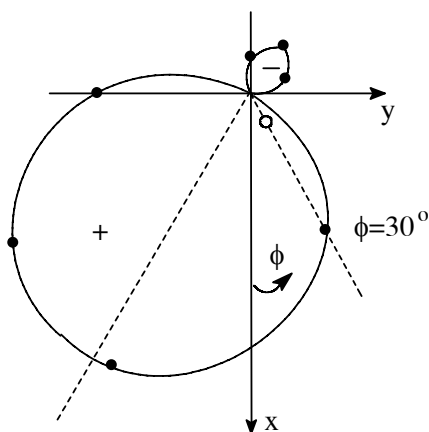
Rõ ràng φ_1 biến thiên theo góc ϕ . Ta lập bảng biến thiên sau:

Góc ϕ ($^\circ$)	φ_1 lai hoá	φ_1^2
0	1,78	3,16
30	1,25	1,56

Góc ϕ ($^\circ$)	φ_1 lai hoá	φ_1^2
210	-0,13	0,02
240	0,58	0,34

60	0,54	0,29	270	1,29	1,68
90	-0,17	0,03	300	1,8	3,25
120	-0,68	0,46	329	1,982	3,93
150	-0,85	0,72	330	1,98	3,92
180	-0,66	0,43			

Với các giá trị ở bảng này ta có thể biểu diễn hình dạng hàm lai hoá φ_1 như sau:



Hình dạng của φ_1 (AO lai hoá)

3.13. Áp dụng phép tổ hợp tuyến tính, hãy xây dựng các AO lai hoá kiểu sp giữa AO-2s và AO- $2p_z$.

Trả lời

Ta kí hiệu hàm AO-2s là $\varphi_{2s} \equiv 2s$

AO- $2p_z$ là $\varphi_{2p_z} \equiv 2p_z$

Theo phép tổ hợp tuyến tính thông thường giữa AO-2s và AO- $2p_z$ (dọc theo trục z) ta viết:

$$\psi_1 = d_1 = a_1 2s + b_1 2p_z$$

$$\psi_2 = d_2 = a_2 2s + b_2 2p_z$$

Ở đây d_1 và d_2 xuất phát từ tiếng Anh: diagonal. Các hệ số a_1, a_2, b_1, b_2 là các hằng số cần xác định. Mặt khác, do các orbital lai hoá là tương đương nhau nên:

$$\begin{aligned} a_1^2 &= a_2^2 & a_1 &= a_2 \\ b_1^2 &= b_2^2 & b_1 &= b_2 \end{aligned} \quad (1)$$

Chúng ta áp dụng điều kiện chuẩn hoá sẽ có:

$$\begin{aligned} \int \psi_1^2 d\tau &= \int (a_1 2s + b_1 2p_z)^2 d\tau \\ &= a_1^2 \int 2s^2 d\tau + b_1^2 \int 2p_z^2 d\tau + 2a_1 b_1 \int 2s \cdot 2p_z d\tau = 1 \end{aligned}$$

Vì các hàm $2s$ và $2p_z$ đã chuẩn hoá nên ta có:

$$a_1^2 + b_1^2 = 1$$

Một cách hoàn toàn tương tự đối với hàm φ_2 ta cũng thu được:

$$a_2^2 + b_2^2 = 1$$

Sử dụng điều kiện trực giao ta nhận được:

$$\begin{aligned} \int \psi_1 \psi_2 d\tau &= \int (a_1 2s + b_1 2p_z)(a_2 2s + b_2 2p_z) d\tau \\ &= a_1 a_2 \int 2s^2 d\tau + b_1 b_2 \int 2p_z^2 d\tau + a_1 b_2 \int 2s \cdot 2p_z d\tau + b_1 a_2 \int 2p_z s d\tau = 0 \\ &= a_1 a_2 + b_1 b_2 = 0 \end{aligned} \quad (2)$$

Giải (1) và (2) sẽ dẫn tới: $a_1 = b_1 = a_2 = -b_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$

Vậy MO lai hoá kiểu sp sẽ có dạng: $d_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (2s + 2p_z)$ $d_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (2s - 2p_z)$

3.14. Cho phân tử BeH_2 có cấu trúc thẳng hàng.

a) Hãy biểu diễn sự hình thành liên kết σ một cách định tính theo phương pháp MO với giả thiết các AO của Be chưa bị lai hoá.

b) Xây dựng các hàm MO mô tả sự hình thành liên kết trong phân tử này.

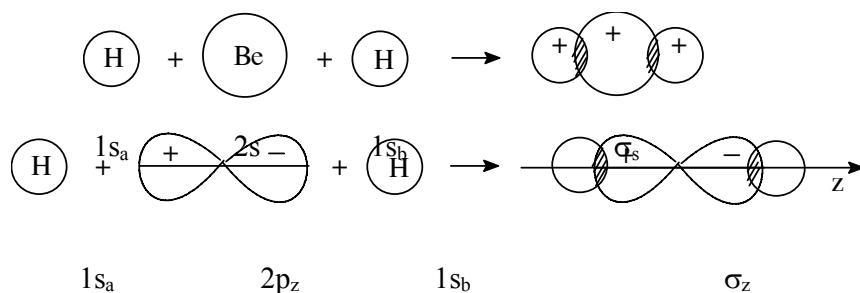
c) Hãy xác định các hệ số c_i của hàm sóng tham gia phần đóng góp vào quá trình hình thành 2 liên kết σ với giả thiết mật độ điện tích của đám mây electron được phân bố như sau:

$$\begin{array}{lll} \sigma_s \text{ với Be : } 30\% & 2\text{H : } 70\% & \sigma_z \text{ với Be : } 20\% \\ 2\text{H : } 80\% & & \end{array}$$

Trả lời



a) Sự hình thành liên kết σ trong BeH₂ như sau:



b) Sự tổ hợp các AO-2s và AO-2p_z của Be với các AO = 1s của H theo phương pháp MO-LCAO sẽ dẫn đến các hàm MO tương ứng sau:

$$\psi(\sigma_s) = c_1 2s + c_2(1s_a + 1s_b)$$

$$\psi(\sigma_z) = c_3 2p_z + c_4(1s_a - 1s_b)$$

c) Muốn xác định hệ số c_i của hàm sóng ψ ta áp dụng điều kiện chuẩn hoá $\int \psi^2 d\tau = 1$ biết rằng các hàm 1s, 2s, 2p_z đã chuẩn hoá. Cụ thể như sau:

$$\begin{aligned} \int \psi^2(\sigma_s) d\tau &= \int [c_1 2s + c_2(1s_a + 1s_b)]^2 d\tau = c_1^2 \int (2s)^2 d\tau + c_2^2 \int (1s_a)^2 d\tau \\ &+ c_2^2 \int (1s_b)^2 d\tau + 2c_2^2 \int 1s_a 1s_b d\tau + 2c_1 c_2 \int 2s 1s_a d\tau + 2c_1 c_2 \int 2s 1s_b d\tau = 1. \end{aligned}$$

Do 1s_a, 1s_b và 2s đã chuẩn hoá nên biểu thức trên có dạng:

$$\int \psi^2(\sigma_s) d\tau = c_1^2 + 2c_2^2 = 1$$

Theo đầu bài $c_1^2 = 0,30 \longrightarrow c_1 = 0,548$

$$2c_2^2 = 0,70 \longrightarrow c_2 = 0,592$$

Vậy $\psi(\sigma_s) = 0,548(2s) + 0,592(1s_a + 1s_b)$

Một cách tương tự ta cũng xác định được c_3 và c_4 cho hàm $\psi(\sigma_z)$ là:

$$\int \psi(\sigma_z) = c_3^2 + 2c_4^2 = 1$$

$$c_3^2 = 0,20 \quad \longrightarrow \quad c_3 = 0,447$$

$$2c_4^2 = 0,80 \quad \longrightarrow \quad c_4 = 0,632$$

$$\psi(\sigma_z) = 0,447(2p_z) + 0,632(1s_a - 1s_b)$$

3.15.Biết hàm MO liên kết mô tả trạng thái electron trong ion phân tử hydro H_2^+ , một cách gần đúng (bỏ qua các hệ số c_i), là:

$$\Psi = \phi_{1s_A} + \phi_{1s_B}$$

- Tìm mật độ xác suất của electron tại nguyên tử hydro A và B.
- Cũng câu hỏi này cho trường hợp tại khoảng cách ở giữa A và B.
- So sánh 2 kết quả tìm được ở a) và b)

$$\text{Cho } 1s_A = 1s_B = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}; \quad \ell_{AB} = 0,74 \text{ \AA}; \quad a_0 = 0,53 \text{ \AA}.$$

Trả lời

Mật độ xác suất tìm thấy electron được biểu diễn bằng hệ thức:

$$D = |\Psi|^2$$

Vậy theo đầu bài ta có:

$$\begin{aligned} D &= [\phi_{1s_A} + \phi_{1s_B}]^2 = \phi_{1s_A}^2 + \phi_{1s_B}^2 + 2\phi_{1s_A}\phi_{1s_B} \\ &= \left[\left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} e^{-r_A/a_0} \right]^2 + \left[\left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} e^{-r_B/a_0} \right]^2 + 2 \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} e^{-\frac{(r_A+r_B)}{a_0}} \\ &= \frac{1}{\pi a_0^3} \cdot e^{-\frac{2r_A}{a_0}} + \frac{1}{\pi a_0^3} \cdot e^{-\frac{2r_B}{a_0}} + 2 \frac{1}{\pi a_0^3} \cdot e^{-\frac{r_A+r_B}{a_0}} \end{aligned}$$

a) Mật độ xác suất tìm thấy electron tại A ($r_A = 0$) và tại B ($r_B = 0,74 \text{ \AA}$). Thay các số liệu tương ứng ta có:

$$D_A = \frac{1}{\pi a_0^3} \left(1 + \left(e^{-\frac{2 \cdot 0,74}{0,53}} + 2 e^{-\frac{-(0+0,74)}{0,53}} \right) \right) = \frac{1}{\pi a_0^3} \cdot 1,556$$

$$D_A = 3,327$$

b) Lập luận một cách tương tự với $r_A = r_B = 0,37 \text{ \AA}$ ta có:

$$D_B = \frac{1}{\pi a_0^3} \left(e^{-\frac{2 \cdot 0,37}{a_0}} + e^{-\frac{(2 \cdot 0,37)}{a_0}} + 2 e^{-\frac{0,74}{a_0}} \right) = \frac{1}{\pi a_0^3} \cdot 0,990$$

$$D_B = 2,116$$

c) So sánh 2 kết quả tính ta có:

$$\frac{D_A}{D_B} = \frac{3,27}{2,116} = 1,572 \approx 1,6$$

3.16. Dựa vào lí thuyết cấu tạo và phương pháp MO, hãy giải thích các kết quả quan sát được sau đây:

a) Độ dài liên kết trong phân tử Li_2 là $2,67 \text{ \AA}$ so với $3,08 \text{ \AA}$ trong phân tử Na_2 .

b) Năng lượng phân li liên kết của N_2 là $7,38 \text{ eV}$ so với $6,35 \text{ eV}$ trong N_2^+ .

b) Năng lượng phân li liên kết của O_2 là $5,08 \text{ eV}$ so với $6,48 \text{ eV}$ trong O_2^+ .

c) Năng lượng phân li liên kết của N_2^+ và O_2^+ gần như nhau.

Trả lời

a) Li : $1s^2 2s$

Na : $1s^2 2s^2 2p^6 3s$

Xây dựng giản đồ MO cho Li_2 và Na_2 (xem giáo trình cấu tạo chất đại cương).

Từ giản đồ MO ta có thể tính được số liên kết N là:

$$N(\text{Li}_2) = \frac{1}{2}(2 - 0) = 1$$

$$N(\text{Na}_2) = \frac{1}{2}(2 - 0) = 1$$

Tuy số liên kết trong phân tử này như nhau, song độ dài liên kết của Na_2 lớn hơn độ dài liên kết Li_2 là vì liên kết trong Na_2 được hình thành do sự xen phủ của $2AO-3s$ có bán kính nguyên tử Na lớn hơn bán kính nguyên tử Li do $2AO-2s$ tạo ra.

b) Một cách lập luận tương tự từ giản đồ MO ta có:

$$N_2 : \sim \sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \pi_{x,y}^4 \sigma_z^2 \longrightarrow N(N_2) = \frac{1}{2}(6-0) = 3,0$$

$$N_2^+ : \sim \sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \pi_{x,y}^4 \sigma_z^1 \longrightarrow N(N_2^+) = \frac{1}{2}(5-0) = 2,5$$

Theo lí thuyết, năng lượng liên kết $N_2^+ < N_2$ vì số liên kết ở N_2^+ nhỏ hơn ở N_2 .

$$c) \quad O_2 : \sim \sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 \pi_{x,y}^4 \pi_{x,y}^{*2} \longrightarrow N(N_2) = \frac{1}{2}(6-2) = 2,0$$

$$O_2^+ : \sim \sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 \pi_{x,y}^4 \pi_{x,y}^* \longrightarrow N(O_2^+) = \frac{1}{2}(6-1) = 2,5$$

Lập luận như trường hợp b) ta cũng thấy năng lượng liên kết $O_2 < O_2^+$.

d) Kết quả xác định số liên kết theo giản đồ MO cho 2 ion phân tử N_2^+ và O_2^+ là như nhau, song số liên kết thực nghiệm giữa 2 ion phân tử này khác nhau chút ít.

$$O_2^+ : 6,48 \text{ eV}; \quad N_2^+ : 6,35 \text{ eV}$$

Có sự khác nhau này là do điện tích hiệu dụng Z^* ở O^+ lớn hơn ở N^+ .

$$Z_{O^+}^* = 8 - \sum b_i = 4,90$$

$$Z_{N^+}^* = 7 - \sum b_i = 4,25$$

3.17. Từ phương pháp MO áp dụng cho phân tử H_2 người ta đã xác định được hàm liên kết và phản liên kết có dạng:

$$\psi_{\pm} = \left[\frac{1}{2(1 \pm S)} \right]^{1/2} (\phi_A \pm \phi_B)$$

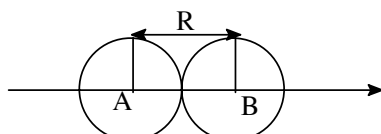
Hãy biểu diễn bằng đồ thị sự phụ thuộc của ψ_{\pm} vào sự biến thiên khoảng cách (bao gồm cả trong vùng lẫn ngoài vùng hạt nhân) dọc theo trục liên kết của phân tử H_2 .

Cho: $R_{H-H} = 1,06 \text{ \AA}; \quad a_0 = 0,53 \text{ \AA}.$

$$\phi_A = \phi_{1s_A} = \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} \cdot e^{-\frac{r_A}{a_0}}; \quad \phi_B = \phi_{1s_B} = \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} \cdot e^{-\frac{r_B}{a_0}}$$

$$S = \left[1 + \frac{R}{a_0} + \frac{1}{3} \left(\frac{R}{a_0} \right)^2 \right] e^{-\frac{R}{a_0}}$$

Trả lời



H_2 :

$$1s_A \quad 1s_B$$

ℓ - khoảng cách biến đổi dọc theo trục liên kết.

$$\text{Theo đầu bài: } \psi_{\pm} = \left[\frac{1}{2(1 \pm S)} \right]^{1/2} (\phi_A \pm \phi_B) \quad (1)$$

ϕ_A, ϕ_B - hàm đã chuẩn hoá.

Để khảo sát sự biến thiên của ψ_{\pm} vào khoảng cách ℓ ta lần lượt tính các hệ số ở (1).

$$\text{Trước tiên ta tính hệ số: } N_{\pm} = \left[\frac{1}{2(1 \pm S)} \right]^{1/2}$$

Giá trị tích phân xen phủ S được xác định theo hệ thức:

$$S = \left[1 + \frac{106}{53} + \frac{1}{3} \left(\frac{106}{53} \right)^2 \right] e^{-\frac{106}{53}} = 0,586$$

Để dễ biểu diễn ta lấy $R = 1,06 \text{ \AA} = 106 \text{ pm}$; $a_0 = 0,53 \text{ \AA} = 53 \text{ pm}$

Vậy hệ số chuẩn hoá là:

$$N_+ = \left[\frac{1}{2(1+S)} \right]^{1/2} = 0,561; \quad N_- = \left[\frac{1}{2(1-S)} \right]^{1/2} = 1,099$$

Mặt khác, thay ϕ_A và ϕ_B vào (1) ta có:

$$\psi_{\pm} = N_{\pm} (\phi_A \pm \phi_B) = N_{\pm} \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} \cdot \left(e^{-\frac{r_A}{a_0}} \pm e^{-\frac{r_B}{a_0}} \right)$$

Chú ý: r_A và r_B đều bắt đầu tính lấy từ điểm gốc. Vì vậy:

$$\psi_{\pm} = N_{\pm} \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} \cdot \left(e^{-\frac{|\ell|}{a_0}} \pm e^{-\frac{|\ell-R|}{a_0}} \right)$$

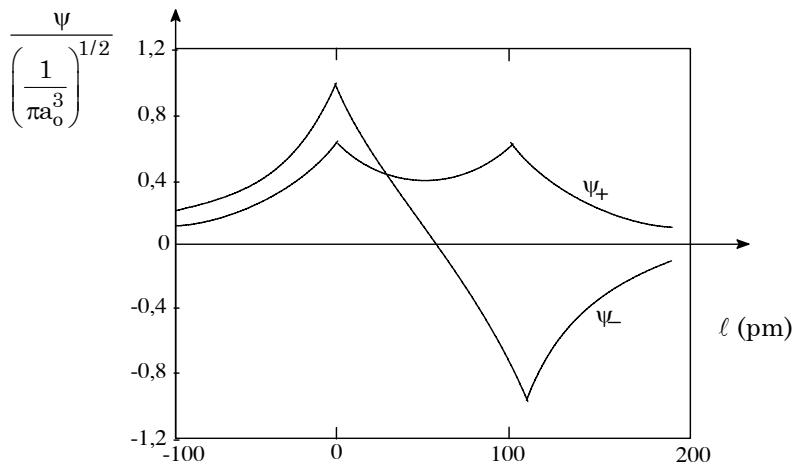
$$\text{hay } \frac{\Psi_{\pm}}{\left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{1/2}} = N_{\pm} \left(e^{-\frac{|\ell|}{a_0}} \pm e^{-\frac{|\ell-R|}{a_0}} \right) \quad (2)$$

Từ biểu thức (2) ta nhận thấy với 1 giá trị của ℓ ta sẽ có 1 giá trị tương ứng $\left(\frac{\Psi_{\pm}}{\frac{1}{\pi a_0^3}}\right)^{1/2}$.

Kết quả tính được lập thành bảng sau:

ℓ (pm)	-100	-80	-60	-40	-20	0	20	40
$\frac{\Psi_+}{\left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{1/2}}$	0,096	0,14	0,20	0,30	0,44	0,66	0,49	0,42
$\frac{\Psi_-}{\left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{1/2}}$	0,144	0,21	0,31	0,45	0,65	0,95	0,54	0,20

ℓ (pm)	60	80	100	120	140	160	200
$\frac{\Psi_+}{\left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{1/2}}$	0,42	0,47	0,59	0,49	0,33	0,23	0,11
$\frac{\Psi_-}{\left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{1/2}}$	-0,11	-0,43	-0,81	-0,73	-0,50	-0,34	-0,16



Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc ψ_{\pm} vào khoảng cách ℓ

3.18. Kết quả giải bài toán H_2 theo phương pháp MO cho biết:

$$\psi_{\pm} = \left[\frac{1}{2(1 \pm S)} \right]^{1/2} (\phi_A \pm \phi_B)$$

Hãy biểu diễn mật độ xác suất có mặt của electron biến thiên theo khoảng cách ℓ dọc trục liên kết H–H.

Các số liệu như bài **3.17**.

Trả lời

$$\psi_{\pm} = \left[\frac{1}{2(1 \pm S)} \right]^{1/2} (\phi_A \pm \phi_B)$$

$$\text{Với } \phi_A = \phi_{1s_A} = \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} \cdot e^{-\frac{r_A}{a_0}}; \phi_B = \phi_{1s_B} = \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} \cdot e^{-\frac{r_B}{a_0}}$$

$$\psi_{\pm} = \left[\frac{1}{2(1 \pm S)} \right]^{1/2} \left(e^{-\frac{r_A}{a_0}} \pm e^{-\frac{r_B}{a_0}} \right) \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{1/2}$$

Mật độ xác suất tìm thấy electron được xác định bằng biểu thức:

$$\begin{aligned} D_{\pm} &= |\psi_{\pm}|^2 = \left[\frac{1}{2(1 \pm S)} \right] \left[e^{-\frac{r_A}{a_0}} \pm e^{-\frac{r_B}{a_0}} \right]^2 \frac{1}{\pi a_0^3} \\ &= N_{\pm}^2 \frac{1}{\pi a_0^3} \left(e^{-\frac{r_A}{a_0}} \pm e^{-\frac{r_B}{a_0}} \right)^2 \end{aligned}$$

r_A và r_B được tính từ điểm xuất phát là r_A ; hệ số $N_{\pm}^2 \frac{1}{\pi a_0^3}$ (trong đó N_{\pm} tính được như ở bài số **3.17**) bằng cách thay các số liệu tương ứng như sau:

$$N_{+}^2 \frac{1}{\pi a_0^3} = 0,561^2 \cdot \frac{1}{\pi a_0^3} = 6,73 \cdot 10^{-7} \text{ pm}^3$$

$$N_-^2 \frac{1}{\pi a_0^3} = 1,099^2 \cdot \frac{1}{\pi a_0^3} = 25,84 \cdot 10^{-7} \text{ pm}^3$$

$$\text{Vậy: } \frac{D_{\pm}}{N_{\pm}^2 \frac{1}{\pi a_0^3}} = \left(e^{-\frac{|\ell|}{a_0}} \pm e^{-\frac{|\ell-R|}{a_0}} \right)^2$$

Từ phương trình này ta có 2 phương trình biên diễn sự phụ thuộc D_+ và D_- vào ℓ như sau:

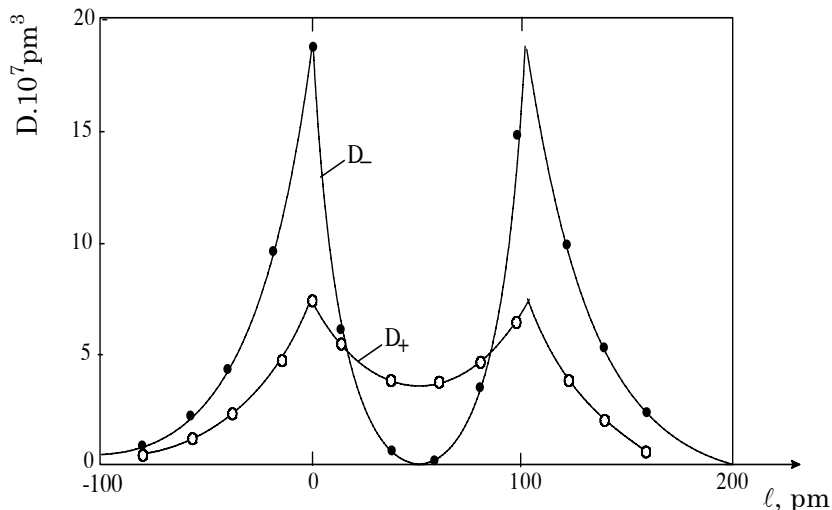
$$D_+ \cdot 10^7 \text{ pm}^3 = 6,73 \left(e^{-\frac{|\ell|}{a_0}} + e^{-\frac{|\ell-R|}{a_0}} \right)^2$$

$$D_- \cdot 10^7 \text{ pm}^3 = 25,84 \left(e^{-\frac{|\ell|}{a_0}} - e^{-\frac{|\ell-R|}{a_0}} \right)^2$$

Như vậy, cứ mỗi giá trị của ℓ ta thu được một giá trị của D_+ hoặc D_- tương ứng. Kết quả được ghi ở bảng sau:

ℓ , pm	-100	-80	-60	-40	-20	0	20	40
$D_+ \cdot 10^7 / \text{pm}^{-3}$	0,20	0,40	0,90	1,92	4,09	8,72	5,27	3,88
$D_- \cdot 10^7 / \text{pm}^{-3}$	0,44	0,94	2,01	4,27	9,11	19,4	6,17	0,85

ℓ , pm	60	80	100	120	140	160	180	200
$D_+ \cdot 10^7 / \text{pm}^{-3}$	3,73	4,71	7,42	5,10	2,39	1,12	0,53	0,25
$D_- \cdot 10^7 / \text{pm}^{-3}$	0,25	4,02	14,41	11,34	5,32	2,50	1,17	0,55

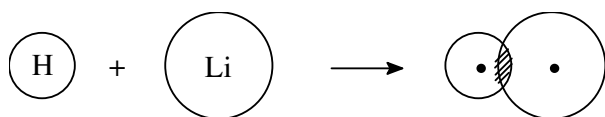


Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc D_{\pm} vào khoảng cách ℓ

3.19. Xét phân tử LiH. Hãy viết hàm sóng ψ biểu diễn sự hình thành liên kết trong phân tử này với giả thiết có 60% là liên kết cộng hoá trị và 40% là liên kết ion; liên kết được hình thành trong trường hợp này là do sự xen phủ giữa AO-2s của Li và AO-1s của H.

Trả lời

Cấu hình electron của Li và H là:



1s

2s

liên kết cộng hoá trị σ

Giả sử trong phân tử chỉ có liên kết cộng hoá trị thì hàm sóng $\psi_{\text{h.trị}}$ sẽ được biểu diễn là:

$$\psi_{\text{h.trị}} = c_1 \psi_{\text{H}}(1) \psi_{\text{Li}}(2) + c_2 \psi_{\text{H}}(2) \psi_{\text{Li}}(1)$$

Do nguyên tử H có độ âm điện lớn hơn Li nên electron bị lôi kéo về phía hidro, vì vậy khả năng hình thành liên kết ion lúc này là do 2 electron đã chuyển về phía nguyên tử H, vậy hàm sóng ψ_{ion} sẽ là:

$$\psi_{\text{ion}} = c \psi_{\text{H}}(1) \psi_{\text{H}}(2)$$

Nếu cả 2 khả năng xảy ra đồng thời thì hàm sóng chung sẽ là:

$$\psi = c_3 \psi_{\text{h.trị}} + c_4 \psi_{\text{ion}}$$

Theo đầu bài $c_3^2 = 0,60 \longrightarrow c_3 = 0,77$

$$c_4^2 = 0,40 \longrightarrow c_4 = 0,63$$

Vậy $\psi = 0,77 \psi_{\text{h.trị}} + 0,63 \psi_{\text{ion}}$

3.20.a) Cho hàm MO $\psi = \phi_S(A) + \lambda \phi_S(B)$. Hãy chuẩn hoá hàm này theo tham số λ và tích phân xen phủ S.

b) Trong phép tổ hợp tuyến tính các AO người ta thu được các MO liên kết và phản liên kết $\phi_S(A) \pm \phi_S(B)$. Hãy chứng minh các MO này trực giao với nhau.

Trả lời

a) Hàm ψ đã cho là chưa chuẩn hoá, ta phải chuẩn hoá chúng như sau:

$$\int \psi^2 d\tau = \int N^2 [\phi_S(A) + \lambda \phi_S(B)]^2 d\tau = 1$$

$$\text{hay} = N^2 \left[\int \phi_S^2(A) d\tau + \lambda^2 \int \phi_S^2(B) d\tau + 2\lambda \int \phi_S(A) \phi_S(B) d\tau \right] = 1$$

Ở đây tích phân $\int \phi_S(A) \phi_S(B) d\tau = S$.

$$\text{Vậy} \quad \int \psi^2 d\tau = N^2 [1 + \lambda^2 + 2\lambda S] = 1.$$

Từ đây ta dễ dàng thu được thừa số chuẩn hoá N .

$$N = \left(\frac{1}{1 + \lambda^2 + 2\lambda S} \right)^{1/2}$$

b) Theo đầu bài, sau khi tiến hành phép tổ hợp tuyến tính 2 AO là $\phi_S(A)$ và $\phi_S(B)$ ta thu được hàm MO liên kết $\phi_S(A) + \phi_S(B)$ và MO phản liên kết $\phi_S(A) - \phi_S(B)$. Để chứng minh 2 MO thu được trực giao ta áp dụng biểu thức:

$$\int [\phi_S(A) + \phi_S(B)][\phi_S(A) - \phi_S(B)] d\tau = 0$$

Đây là dạng biểu thức quen thuộc $(a + b)(a - b)$ nên ta có:

$$\int \phi_S^2(A) d\tau - \int \phi_S^2(B) d\tau = 0$$

Vì $\phi_S(A)$ và $\phi_S(B)$ đều là hàm chuẩn hoá nên $1 - 1 = 0$

Đó là điều cần chứng minh.

3.21. Dựa vào phương pháp MO hãy xác định năng lượng E_+ ứng với MO liên kết và E_- ứng với MO phản liên kết đối với ion phân tử hiđro. Giả sử hàm AO $\phi_S(A)$ và $\phi_S(B)$ mô tả sự chuyển động của electron hoàn toàn độc lập quanh từng hạt nhân A và B.

Trả lời

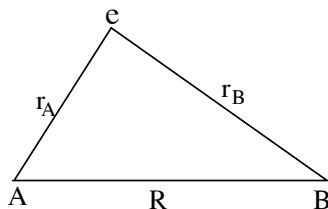
Ta kí hiệu: $\phi_S(A) = \phi_A$

$$\phi_S(B) = \phi_B$$

Từ điều kiện chuẩn hoá hàm sóng ta viết:

$$\int \psi^2 d\tau = 1$$

Ở đây $\psi = N(\phi_A \pm \phi_B)$ (1)



Như vậy ta có thể biểu diễn dạng tích phân trên là:

$$N^2 \int [(\phi_A \pm \phi_B)^2] d\tau = N^2 \int (\phi_A^2 + \phi_B^2 \pm 2\phi_A\phi_B) d\tau = 1$$

Từ đó ta dễ dàng thu được thừa số chuẩn hoá

$$N = \left(\frac{1}{2(1 \pm S)} \right)^{1/2} \quad (2)$$

Với $S = \int \phi_A \phi_B d\tau$

Để xác định năng lượng E ta phải giải phương trình trị riêng dưới dạng:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - k \frac{e^2}{r_A} - k \frac{e^2}{r_B} + k \frac{e^2}{R} \quad (3)$$

hay

$$\begin{aligned} \hat{H} \psi &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 N(\phi_A + \phi_B) - k \frac{e^2}{r_A} N(\phi_A + \phi_B) - \frac{e^2}{r_B} N(\phi_A + \phi_B) + k \frac{e^2}{R} N(\phi_A + \phi_B) \\ &= N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi_A - k \frac{e^2}{r_A} \phi_A - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi_B - k \frac{e^2}{r_B} \phi_B - k \frac{e^2}{r_B} \phi_A - k \frac{e^2}{r_A} \phi_B + k \frac{e^2}{R} N(\phi_A + \phi_B) \right] \quad (4) \end{aligned}$$

Do electron được giả thiết là chuyển động độc lập trong trường của từng hạt nhân A và B nên bài toán được quy về dạng bài toán dạng nguyên tử H.

Vậy

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi_A - k \frac{e^2}{r_A} \phi_A &= E_H \phi_A \quad (5) \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi_B - k \frac{e^2}{r_B} \phi_B &= E_H \phi_B \end{aligned}$$

Biểu thức (4) được viết lại là:

$$\hat{H} \psi = N \left[E_H \phi_A + E_H \phi_B - k \frac{e^2}{r_A} \phi_B - k \frac{e^2}{r_B} \phi_A + k \frac{e^2}{R} (\phi_A + \phi_B) \right] \quad (6)$$

Áp dụng phương pháp biến phân ta có:

$$E = \int \psi \hat{H} \psi d\tau \quad (7)$$

Thay (6) vào (7) ta có:

$$\begin{aligned}
 E &= E_H \int \psi N(\phi_A + \phi_B) d\tau + k \frac{e^2}{R} \int \psi N(\phi_A + \phi_B) d\tau - k e^2 N^2 \int \psi \left(\frac{\phi_A}{r_B} + \frac{\phi_B}{r_A} \right) d\tau \\
 &= E_H \int \psi \psi d\tau + k \frac{e^2}{R} \int \psi \psi d\tau - k e^2 N^2 \int (\phi_A + \phi_B) \left(\frac{\phi_A}{r_B} + \frac{\phi_B}{r_A} \right) d\tau \\
 &= E_H + k \frac{e^2}{R} - k e^2 N^2 \int \left[\phi_A \frac{1}{r_B} \phi_A + \phi_B \frac{1}{r_A} \phi_B + \phi_A \frac{1}{r_A} \phi_B + \phi_B \frac{1}{r_B} \phi_A \right] d\tau \quad (8)
 \end{aligned}$$

Do tính đối xứng các thế năng được kí hiệu như sau:

$$\begin{aligned}
 -k e^2 \int \phi_A \frac{1}{r_B} \phi_A d\tau &= -k e^2 \int \phi_A \frac{1}{r_B} \phi_B d\tau = u_1 \\
 -k e^2 \int \phi_A \frac{1}{r_A} \phi_B d\tau &= -k e^2 \int \phi_B \frac{1}{r_B} \phi_A d\tau = u_2
 \end{aligned} \quad (9)$$

Biểu thức (8) được viết là:

$$E = E_H + k \frac{e^2}{R} - N^2 (2u_1 + 2u_2)$$

hay

$$E = E_H + k \frac{e^2}{R} - \frac{1}{2(1+S)} 2(u_1 + u_2)$$

Cuối cùng ta thu được năng lượng E_+ ứng với hàm $\psi = N(\phi_A + \phi_B)$ là năng lượng của MO liên kết.

$$E_+ = E_H + k \frac{e^2}{R} - \frac{u_1 + u_2}{1+S} \quad (10)$$

Một cách hoàn toàn tương tự ta cũng thu được năng lượng của MO phản liên kết E_- ứng với hàm $\psi = N(\phi_A - \phi_B)$

$$E_- = E_H + k \frac{e^2}{R} + \frac{u_1 - u_2}{1-S} \quad (11)$$

3.22. Cho năng lượng MO liên kết:

$$E_+ = E_H + k \frac{e^2}{R} - \frac{u_1 + u_2}{1+S}$$

và năng lượng MO phản liên kết:

$$E_- = E_H + k \frac{e^2}{R} + \frac{u_1 - u_2}{1 - S}$$

Hãy chứng minh rằng tổng năng lượng MO liên kết và MO phản liên kết luôn luôn lớn hơn 2 lần năng lượng khi electron chuyển động độc lập quanh từng hạt nhân A và B trong ion phân tử hydro H_2^+ ở mọi khoảng cách giữa 2 hạt nhân.

Trả lời

Theo đầu bài ta phải chứng minh biểu thức sau:

$$E_+ + E_- > 2E_H$$

$$\begin{aligned} \text{Quả vậy: } E_+ + E_- &= E_H + k \frac{e^2}{R} - \frac{u_1 + u_2}{1 + S} + E_H + k \frac{e^2}{R} - \frac{u_1 - u_2}{1 - S} \\ &= 2E_H + 2k \frac{e^2}{R} - \left[\frac{(u_1 + u_2)(1 - S) + (u_1 - u_2)(1 + S)}{(1 + S)(1 - S)} \right] = 2E_H + 2k \frac{e^2}{R} - \frac{2u_1 - 2Su_2}{1 - S^2} \end{aligned}$$

$$\text{hay} \quad E_+ + E_- = 2E_H + 2k \frac{e^2}{R} + \frac{2(Su_2 - u_1)}{1 - S^2}$$

Từ biểu thức cuối cùng thu được ta nhận thấy năng lượng đẩy $k \frac{e^2}{R}$ giữa 2 hạt nhân A và B luôn luôn dương nên muốn cho $E_+ + E_- > 2E_H$ thì dấu của biểu thức $\frac{2(Su_2 - u_1)}{1 - S^2}$ sẽ quyết định.

$$\text{Ta xét } A = \frac{2(Su_2 - u_1)}{1 - S^2}.$$

- Khi $S = 0$ sẽ dẫn tới $Su_2 = 0$ và $A < 0$
- Khi $S = 1$ sẽ có $u_2 = u_1$ và đại lượng $A = 0$
- Khi $S = 0,5$ (ở khoảng cách trung gian) thì $|Su_2| < u_1$ và lúc đó $A < 0$.

Như vậy, trong mọi trường hợp tổng các đại lượng ở vế phải của biểu thức trên luôn luôn nhỏ hơn tổng $E_+ + E_-$ hay

$$E_+ + E_- > 2E_H \quad \text{hay}$$

$$E_- > 2E_H - E_+$$

Điều này có nghĩa là năng lượng MO phản liên kết càng phản liên kết hơn so với năng lượng MO liên kết.

3.23. Giả sử chúng ta có một đầu dò với thể tích 1 pm^3 rất nhạy với electron đặt vào trong ion phân tử hydro H_2^+ ở trạng thái cơ bản. Hãy tính xác suất có mặt của electron mà đầu dò này có thể ghi nhận được khi:

a) Ở hạt nhân hydro A và B ứng với MO liên kết.

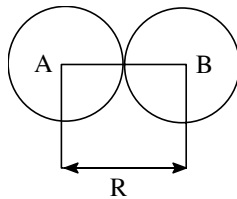
b) Ở hạt nhân hydro A và B ứng với MO phản liên kết.

Cho biết tích phân xen phủ $S = 0,586$;

$R_{AB} = 106 \text{ pm}$; $a_0 = 53 \text{ pm}$;

$$\phi_A(\text{H}) = \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} e^{-r_A/a_0}; \quad \phi_B(\text{H}) = \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} e^{-r_B/a_0}$$

Trả lời



a) Theo phương pháp MO, người ta đã xác định được hàm MO cho H_2^+ là:

$$\psi = \left[\frac{1}{2(1 \pm S)} \right]^{1/2} (\phi_A \pm \phi_B)$$

Với các số liệu đã cho ta dễ dàng tính được thừa số chuẩn hoá N_{\pm} :

$$N_{\pm} = \left[\frac{1}{2(1 \pm S)} \right]^{1/2} \longrightarrow N_+ = 0,561; \quad N_- = 1,099$$

$$\psi_{\pm} = N_{\pm} \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} \left(e^{-\frac{|\ell|}{a_0}} \pm e^{-\frac{|\ell-R|}{a_0}} \right)$$

ℓ - khoảng cách biến đổi dọc theo trục liên kết giữa AB.

Tại hạt nhân A ta cho $\ell = 0$, lúc đó hàm ψ_+ sẽ là:

$$\psi_+ = N_+ \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} \left(e^{-\frac{|\ell|}{a_0}} + e^{-\frac{|\ell-R|}{a_0}} \right) = 9,3129 \cdot 10^{-4}$$

Vậy xác suất có mặt của electron ở vị trí này là:

$$|\psi_+|^2 dv = 8,67 \cdot 10^{-7}$$

Tại B, nghĩa là $\ell = 106$ pm. Do tính đối xứng của H_2^+ nên:

$$|\psi_+|^2 dv = |\psi_+|^2 dv = 8,67 \cdot 10^{-7}$$

b) Tại A và B ứng với MO phản liên kết.

Theo kết quả giải bài toán cho H_2^+ , hàm ψ_-^* là:

$$\psi_-^* = N_- \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} \left(e^{-\frac{|\ell|}{a_0}} - e^{-\frac{|\ell-R|}{a_0}} \right)$$

Thay các giá trị tương ứng với $\ell = 0$, tại A ta có:

$$|\psi_-^*|^2 dv = 1,93 \cdot 10^{-6}$$

Vậy xác suất có mặt electron trong trường hợp này là :

$$|\psi_-^*|^2 dv = 1,93 \cdot 10^{-6}$$

3.24.Biết hàm lai hoá sp^2 nằm trong mặt phẳng xy tạo với trục x một góc φ là 120° có dạng:

$$t_1 = \left(\frac{1}{3} \right)^{1/2} \left(S - \sqrt{\frac{1}{2}} p_x + \sqrt{\frac{3}{2}} p_y \right)$$

Hãy viết dạng tượng hình của hàm này khi ta sử dụng các hàm AO-s, p_x , p_y thuộc dạng hàm của hiđro (một cách gần đúng ta chỉ xét phần hàm góc). Chứng minh giá trị cực đại của AO- sp^2 ở hướng đã chỉ ra.

Trả lời

Theo phụ lục ta có các giá trị hàm góc tương ứng là:

$$Y_{2s} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} ;$$

$$Y_{2p_x} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \cos\varphi ;$$

$$Y_{2p_y} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \sin\varphi$$

Thay các giá trị này vào hàm lai hoá sp^2 ta có:

$$\begin{aligned}
 t_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left[\sqrt{\frac{1}{4\pi}} - \sqrt{\frac{1}{2}} \cdot \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \varphi + \sqrt{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \varphi \right] \\
 t_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \left[1 - \sqrt{\frac{3}{2}} \sin \theta \cos \varphi + \sqrt{\frac{3}{2}} \sqrt{3} \sin \theta \sin \varphi \right] \\
 &= \sqrt{\frac{1}{12\pi}} \left[1 - \sqrt{\frac{3}{2}} \sin \theta (\cos \varphi - \sqrt{3} \sin \varphi) \right]
 \end{aligned}$$

Hàm lai hoá t_1 nằm trong mặt phẳng xy nên góc $\theta = 90^\circ$ hay $\sin \theta = 1$. Vậy $AO-sp^2$ tường minh là:

$$t_1 = \sqrt{\frac{1}{12\pi}} \left[1 - \sqrt{\frac{3}{2}} (\cos \varphi - \sqrt{3} \sin \varphi) \right]$$

Muốn xét giá trị cực đại của $AO-sp^2$ theo hướng góc φ tạo thành với trục x một góc bằng 120° là thực hiện phép $\frac{dt_1}{d\varphi} = 0$. Quả vậy:

$$\frac{d}{d\varphi} (\cos \varphi - \sqrt{3} \sin \varphi) = (-\sin \varphi - \sqrt{3} \cos \varphi) = 0 \text{ hay}$$

$$\sin \varphi = -\sqrt{3} \cos \varphi$$

$$\operatorname{tg} \varphi = -\sqrt{3} \longrightarrow \varphi = 120^\circ$$

Đó là điều cần chứng minh.

3.25. Sử dụng mô hình electron π chuyển động tự do trong mạch liên hợp có công thức chung là:



a) Viết công thức tính ΔE năng lượng và bước sóng λ của phổ hấp thụ xảy ra khi 1 electron chuyển từ mức $n = 3$ lên $n = 4$ với $k = 1$.

b) Cũng câu hỏi như trên với $k = 2$.

Cho khoảng cách trung bình giữa 2 nguyên tử cacbon trong mạch là $1,40 \text{ \AA}$.

Trả lời

Theo lý thuyết đại lượng ΔE sẽ là:

$$\Delta E = E_4 - E_3 = 4^2 \frac{h^2}{8ma^2} - 3^2 \frac{h^2}{8ma^2} = 7 \frac{h^2}{8ma^2} \quad (1)$$

Mặt khác: $h\nu = hc \frac{1}{\lambda} = 7 \frac{h^2}{8ma^2}$

suy ra: $\lambda = \frac{8ma^2c}{7h} \quad (2)$

a) $k = 1$, mạch liên hợp có 5 nguyên tử cacbon do đó:

$$a = (N + 1)\ell = 6\ell = 6,1,4 \text{ \AA}$$

Thay các giá trị tương ứng vào (2) ta có:

$$\lambda = 332 \text{ nm}$$

b) $k = 2$, một cách tương tự ta cũng xác định được bước sóng là:

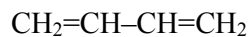
$$\lambda = 459 \text{ nm}$$

3.26. Cho phân tử butadien với 4 electron π ở trạng thái cơ bản. Dựa vào phương pháp Hückel hãy:

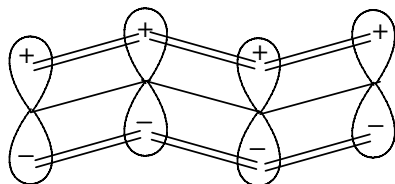
- Viết định thức thể kỉ cho phân tử khảo sát.
- Xác định năng lượng electron π và biểu diễn chúng trên giản đồ.
- Viết các hàm MO tương ứng và biểu diễn chúng bằng đồ thị.
- Lập sơ đồ MO (π).

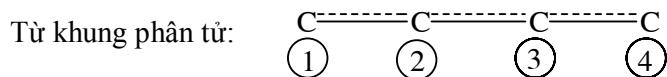
Trả lời

a) Phân tử butadien có công thức tổng quát như sau:



Các nguyên tử cacbon trong phân tử này thuộc dạng lai hoá sp^2 . Ta có thể hình dung các liên kết π bằng sơ đồ sau:





ta có:
$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + c_4\phi_4 \quad (1)$$

Áp dụng cách tính biến phân kết hợp với các quy tắc Hückel ta dễ dàng viết được hệ phương trình tuyến tính và định thức cho phân tử butadien.

$$\begin{aligned} xc_1 + c_2 &= 0 \\ c_1 + xc_2 + c_3 &= 0 \\ c_2 + xc_3 + c_4 &= 0 \\ c_3 + xc_4 &= 0 \end{aligned} \quad (2)$$

Với $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$;
$$D = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} \quad (3)$$

b) Khai triển định thức (3) sẽ dẫn đến phương trình:

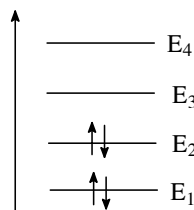
$$x^4 - 3x^2 + 1 = 0 \quad (4)$$

Giải phương trình trùng phương (4) sẽ đưa lại 4 nghiệm:

$$\left. \begin{aligned} x_1 &= -1,618 \\ x_2 &= -0,618 \\ x_3 &= 0,618 \\ x_4 &= 1,618 \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Thay các giá trị x vào biểu thức tính năng lượng $E = \alpha - x\beta$ ta sẽ thu được 4 mức năng lượng electron π .

$$\left. \begin{aligned} E_1 &= \alpha + 1,618\beta \\ E_2 &= \alpha + 0,618\beta \\ E_3 &= \alpha - 0,618\beta \\ E_4 &= \alpha - 1,618\beta \end{aligned} \right\} \quad (6)$$



Do $\alpha, \beta < 0$ nên các mức năng lượng electron π được biểu diễn ở giản đồ trên.

c) Muốn xác định các hàm ψ , ta phải tìm các hệ số c_i trong biểu thức (1).

Đối với $x_1 = -1,618$ được thay vào hệ phương trình (2) sẽ là:

$$\left. \begin{aligned} c_2 &= 1,618c_1 \\ c_1 + c_3 &= 1,618c_2 \\ c_2 + c_4 &= 1,618c_3 \\ c_3 &= 1,618c_4 \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Rõ ràng từ (7) ta rút ra:

$$c_2 = c_3 \text{ và } c_1 = c_4$$

Kết hợp với điều kiện chuẩn hoá các hàm sóng ta viết:

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = 1 \quad (8)$$

Từ (7) và (8) ta dễ dàng tìm được hệ số c_i :

$$\left. \begin{aligned} c_1 = c_4 &= 0,3717 \\ c_2 = c_3 &= 0,6016 \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Vậy khi $x_1 = -1,618$ ta có hàm MO tương ứng là:

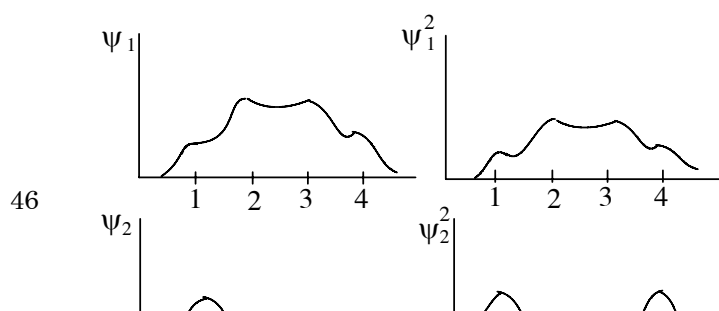
$$\psi_1 = 0,3717\phi_1 + 0,6016\phi_2 + 0,6016\phi_3 + 0,3717\phi_4$$

Một cách hoàn toàn tương tự ứng với các nghiệm x_2 , x_3 và x_4 ta sẽ thu được ψ_2 , ψ_3 và ψ_4 .

Vậy 4 MO là:

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= 0,3717\phi_1 + 0,6016\phi_2 + 0,6016\phi_3 + 0,3717\phi_4 \\ \psi_2 &= 0,6016\phi_1 + 0,3717\phi_2 - 0,3717\phi_3 - 0,6016\phi_4 \\ \psi_3 &= 0,6016\phi_1 - 0,3717\phi_2 - 0,3717\phi_3 + 0,6016\phi_4 \\ \psi_4 &= 0,3717\phi_1 - 0,6016\phi_2 + 0,6016\phi_3 - 0,3717\phi_4 \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Từ các giá trị MO thu được ở biểu thức (10) ta có thể biểu diễn chúng bằng đồ thị sự phân bố electron như sau:



Dựa vào đồ thị ta nhận thấy sự phân bố electron ở 4 nguyên tử cacbon trong phân tử butadien đã chỉ ra rằng ứng với các hàm ψ_3 và ψ_4 là các MO phản liên kết.

Do phân tử butadien là mạch liên kết thẳng nên người ta còn có thể áp dụng các công thức tổng quát để xác định năng lượng $E_i(\pi)$ và các hệ số c_i trong các hàm MO ψ_i một cách trực tiếp và nhanh chóng.

$$E_i = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{i\pi}{n+1}\right) ; \quad c_{ir} = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin\left(\frac{ri\pi}{n+1}\right)$$

Ví dụ đối với $E_1 = \alpha + 2\beta \cos\frac{\pi}{5} = \alpha + 1,618\beta$

$$c_1 = c_{11} = \sqrt{\frac{2}{5}} \sin \frac{1.1.\pi}{5} = 0,632.0,588 = 0,3717$$

$$c_2 = c_{12} = \sqrt{\frac{2}{5}} \sin \frac{1.2.\pi}{5} = 0,632.0,951 = 0,6015$$

$$c_3 = c_{13} = \sqrt{\frac{2}{5}} \sin \frac{1.3.\pi}{5} = 0,632.0,951 = 0,6015$$

$$c_4 = c_{14} = \sqrt{\frac{2}{5}} \sin \frac{1.4 \cdot \pi}{5} = 0,632 \cdot 0,588 = 0,3717$$

d) Áp dụng các biểu thức xác định mật độ electron π (q_r), bậc liên kết π (p_{rs}) và chỉ số hóa trị tự do (F_r) ta dễ dàng lập được sơ đồ MO(π) sau đây:

Từ các số liệu thu được ở biểu thức (10) ta có thể:

- Xác định q_r :

$$q_1 = 2c_{11}^2 + 2c_{21}^2 = 2(0,3717)^2 + 2(0,6016)^2 = 1$$

Một cách tương tự ta cũng tìm được q_2, q_3, q_4 .

$$q_1 = q_2 = q_3 = q_4 \approx 1$$

- Giá trị $p_{rs}(\pi)$

$$p_{12} = 2c_{11}c_{12} + 2c_{21}c_{22} = 2 \cdot 0,3717 \cdot 0,6016 + 2 \cdot 0,6016 \cdot 0,3717 = 0,894$$

Để tìm các bậc liên kết p_{23} và p_{34} ta cũng tiến hành phép tính tương tự. Kết quả sẽ là:

$$p_{23} = 0,447 \quad \text{và} \quad p_{12} = p_{34} = 0,894$$

- Chỉ số hóa trị tự do F_r . Chỉ số này được tính theo biểu thức:

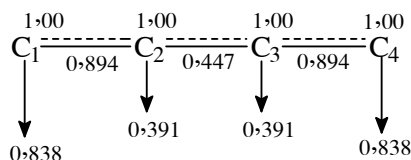
$$F_r = N_{\max} - N_r \quad \text{hay} \quad F_r = 4,732 - N_r$$

N_r là toàn bộ bậc liên kết π và σ ($p(\sigma) = 1$). Vậy

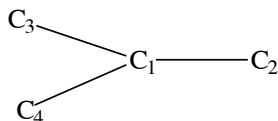
$$F_1 = F_4 = 4,732 - (3 \cdot 1 + 0,894) = 0,838$$

$$F_2 = F_3 = 4,732 - (3 \cdot 1 + 0,894 + 0,447) = 0,391$$

Với các giá trị q_r, p_{rs} và F_r tính được ta có thể lập sơ đồ MO(π) cho phân tử butadien như sau:

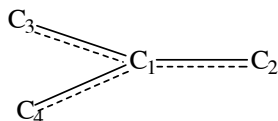


3.27. Áp dụng phương pháp gần đúng MO của Hückel hãy tìm giá trị bậc liên kết cực đại của carbon trung tâm (carbon số 1) thuộc phân tử trimetylenmetan $(\text{CH}_2)_3\text{C}^\bullet$ theo sơ đồ đánh số sau, biết rằng phân tử này ở trạng thái cơ bản có 4 π .



Trả lời

4e π được giải toả đều trên toàn khung phân tử trimetylen metan theo sơ đồ:



Áp dụng phương pháp MO-LCAO ta có:

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + c_4\phi_4 \quad (1)$$

$\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4$ - hàm AO mô tả 4 electron π trong phân tử.

c_1, c_2, c_3, c_4 - các hệ số cần phải tìm.

Theo phương pháp biến phân ta viết:

$$E = \frac{\int \psi^* \psi d\tau}{\int \psi^2 d\tau} \quad (2)$$

Thay ψ ở (1) vào (2) rồi khai triển và kí hiệu các tích phân tương ứng theo các quy tắc Hückel ta sẽ thu được hệ phương trình tuyến tính thuần nhất sau:

$$\left. \begin{array}{rcl} xc_1 + c_2 + c_3 + c_4 & = & 0 \\ c_1 + xc_2 & = & 0 \\ c_1 + xc_3 & = & 0 \\ c_1 + xc_4 & = & 0 \end{array} \right\} \quad (3)$$

Với $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$.

Giải hệ phương trình này bằng cách cho $D = 0$.

$$D = \begin{vmatrix} x & 1 & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 1 & 0 & x & 0 \\ 1 & 0 & 0 & x \end{vmatrix} = 0 \longrightarrow x^2(x^2 - 3) = 0 \quad (4)$$

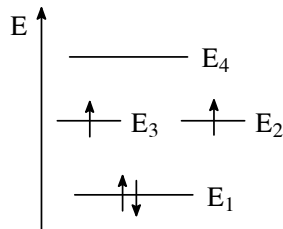
Giải phương trình (4) sẽ thu được các giá trị E sau:

$$\left. \begin{array}{l} x_1 = -\sqrt{3} \longrightarrow E_1 = \alpha + \sqrt{3} \beta \end{array} \right\}$$

$$\begin{aligned}
 x_2 = 0 & \longrightarrow E_2 = \alpha \\
 x_3 = 0 & \longrightarrow E_3 = \alpha \\
 x_4 = +\sqrt{3} & \longrightarrow E_4 = \alpha - \sqrt{3} \beta
 \end{aligned} \tag{5}$$

Giản đồ năng lượng được biểu diễn theo hình bên.

Muốn xác định các hệ số c_i của hàm sóng MO ψ ta lần lượt thay các nghiệm x_i vào phương trình (3).



Ví dụ: $x_1 = -\sqrt{3}$ được thay vào (3) ta có:

$$\left. \begin{aligned}
 \sqrt{3} c_1 + c_2 + c_3 + c_4 &= 0 \\
 c_1 - \sqrt{3} c_2 &= 0 \\
 c_1 - \sqrt{3} c_3 &= 0 \\
 c_1 - \sqrt{3} c_4 &= 0
 \end{aligned} \right\} \tag{6}$$

Từ (6) ta rút ra: $c_2 = c_3 = c_4$

Theo điều kiện chuẩn hoá:

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = 1$$

Kết hợp cả hai phương trình cuối cùng này ta sẽ thu được:

$$c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \text{và} \quad c_2 = c_3 = c_4 = \frac{1}{\sqrt{6}}$$

Vậy hàm ψ_1 ứng với $x_1 = -\sqrt{3}$ có dạng

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_1 + \frac{1}{\sqrt{6}} (\phi_2 + \phi_3 + \phi_4) \tag{7}$$

Ta xét nghiệm $x_2 = 0$. Khi thay x_2 vào phương trình (3) ta có:

$$c_2 + c_3 + c_4 = 0$$

$$c_1 = 0$$

$$c_1 = 0$$

$$c_1 = 0$$

Nghĩa là hệ phương trình:

$$\left. \begin{aligned} c_2 + c_3 + c_4 &= 0 \\ c_1 &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Ở đây ta có thể chọn các cặp tổ hợp độc lập tuyến tính bất kì. Ví dụ cặp $c_4 = 0$ sẽ dẫn đến $c_2 = -c_3$. Sử dụng điều kiện chuẩn hoá.

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = 1$$

$$\text{hay} \quad c_2^2 + c_3^2 = 1$$

$$2c_2^2 = 1$$

$$c_2 = -c_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\text{và} \quad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_3) \quad (9)$$

Lập luận một cách hoàn toàn tương tự cho trường hợp $x_3 = 0$ và $x_4 = \sqrt{3}$ ta cũng thu được các hàm MO tương ứng:

$$\left. \begin{aligned} \psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_3 - \phi_4) \\ \psi_4 &= \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1 - \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_2 + \phi_3 + \phi_4) \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Để xác định N_{\max} tại vị trí cacbon số 1 của phân tử khảo sát ta phải tính bậc liên kết π cho p_{12} , p_{13} và p_{14} . Theo đầu bài thì phân tử trimetylen metan có 4 electron π ở trạng thái cơ bản và theo giản đồ năng lượng thu được ta có ψ_1 , ψ_2 và ψ_3 với 2 electron π trên ψ_1 và 1 electron π trên ψ_2 và ψ_3 . Vậy bậc liên kết π sẽ là:

$$p_{12} = 2c_{11}c_{12} + c_{21}c_{22} + c_{31}c_{32}$$

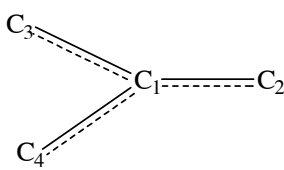
Thay các giá trị bằng số vào ta có:

$$p_{12} = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

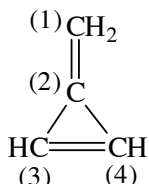
Một cách hoàn toàn tương tự ta cũng nhận được bậc liên kết π của

$$p_{13} = p_{14} = p_{12} = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

Theo quy ước của phương pháp HMO thì mỗi bậc liên kết σ bằng đơn vị. Do đó N_{\max} tại vị trí số 1 trong phân tử trimetylen metan sẽ là:

$$\begin{aligned} N_{\max} &= 3p_{12}(\sigma) + 3p_{12}(\pi) \\ \text{hay} \quad &= 3 + 3 \frac{1}{\sqrt{3}} = 3 + 1,732 \\ N_{\max} &= 4,732 \end{aligned}$$


3.28. Áp dụng phương pháp MO-Hückel cho phân tử metylenxyclopropen với 4 electron π ở trạng thái cơ bản theo sơ đồ bên.



a) Viết định thức thế kỉ rồi suy ra hệ phương trình tuyến tính ứng với $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$.

b) Biểu diễn các mức năng lượng electron π trên giản đồ năng lượng. Tính năng lượng tổng cộng các electron π của phân tử này.

c) Lập sơ đồ (giản đồ) MO (π) cho phân tử khảo sát thông qua các giá trị tính cho mật độ electron π , bậc liên kết π và chỉ số hoá trị tự do.

$$\text{Biết: } E_1 = \alpha + 2,170\beta; \quad \psi_1 = 0,282\phi_1 + 0,612\phi_2 + 0,523(\phi_3 + \phi_4)$$

$$E_2 = \alpha + 0,311\beta; \quad \psi_2 = -0,815\phi_1 - 0,254\phi_2 + 0,368(\phi_3 + \phi_4)$$

$$E_3 = \alpha - \beta; \quad \psi_3 = 0,707(\phi_4 - \phi_3)$$

$$E_4 = \alpha - 1,481\beta; \quad \psi_4 = -0,506\phi_1 + 0,749\phi_2 - 0,302(\phi_3 + \phi_4)$$

Trả lời

a) Định thức thế kỉ và hệ phương trình tuyến tính có dạng:

$$\begin{array}{l} \left| \begin{array}{cccc} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 1 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & 1 & x \end{array} \right| \longrightarrow \begin{array}{l} xc_1 + c_2 = 0 \\ c_1 + xc_2 + c_3 + c_4 = 0 \\ c_2 + xc_3 + c_4 = 0 \\ c_2 + c_3 + xc_4 = 0 \end{array} \end{array}$$

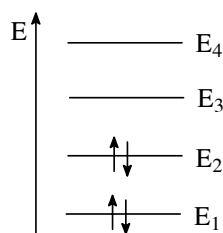
b) Theo các số liệu của đầu bài với $\alpha, \beta < 0$ ta có giản đồ năng lượng sau đây:

$$E_4 = \alpha - 1,481\beta$$

$$E_3 = \alpha - \beta$$

$$E_2 = \alpha + 0,311\beta$$

$$E_1 = \alpha + 2,170\beta$$



Theo giản đồ năng lượng ta dễ dàng tính được năng lượng tổng cộng các electron π như sau:

$$E_{\pi} = 2E_1 + 2E_2 = 2(\alpha + 2,170\beta) + 2(\alpha + 0,311\beta)$$

$$E_{\pi} = 4\alpha + 4,962\beta.$$

c) Muốn lập sơ đồ (giản đồ) MO (π) ta phải tính các đại lượng q_r , P_{rs} , F_r .

- $q_1 = 2(c_{11}^2 + c_{21}^2) = 2[0,282^2 + (-0,815)^2] = 1,487$

Một cách tương tự ta có:

$$q_2 = 0,879; \quad q_3 = q_4 = 0,817$$

- $P_{12} = 2(c_{11}c_{12} + c_{21}c_{22}) = 0,742$

$$P_{23} = P_{24} = 0,452;$$

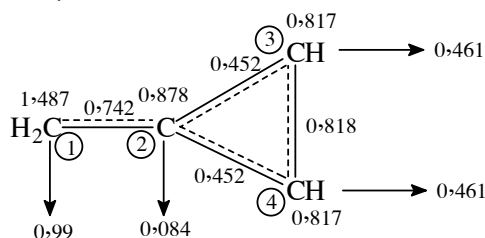
$$P_{34} = 0,818$$

- $F_1 = 4,732 - (3 + 0,742) = 0,99$

$$F_2 = 0,084;$$

$$F_3 = F_4 = 0,461$$

Vậy sơ đồ MO (π) là:

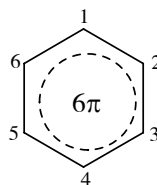


3.29. Dựa vào lí thuyết HMO hãy:

a) Viết định thức thế kỉ cho phân tử benzen và xác định các mức năng lượng electron π tương ứng biểu diễn các giá trị này trên giản đồ năng lượng.

b) Tính năng lượng tổng cộng electron π cho phân tử benzen, cation và anion benzen. Cho biết 3 hợp chất trên thì hợp chất nào bền vững nhất.

Trả lời



Theo HMO ta có định thức:

$$D = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

$$x = \frac{\alpha - E}{\beta}$$

Mở định thức này ta có:

$$x^6 - 6x^4 + 9x^2 - 4 = 0$$

hay
$$X^3 - 6X^2 + 9X - 4 = 0$$

Chia đa thức này cho $(X - 1)$ hay $(X - 4)$ ta có:

$$(X - 1)^2(X - 4) = 0$$

Giải phương trình này ta thu được $X = \pm 1$ suy biến 2 lần và $X = \pm 2$. Vậy các mức năng lượng electron π là:

$$x_1 = -2 \longrightarrow E_1 = \alpha + 2\beta$$

$$x_2 = -1 \longrightarrow E_2 = \alpha + \beta$$

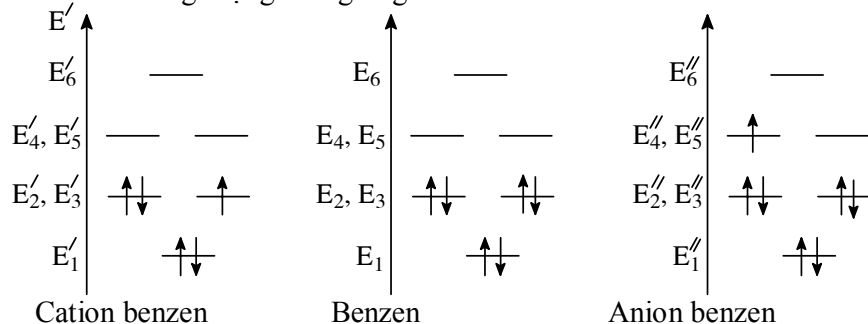
$$x_3 = -1 \longrightarrow E_3 = \alpha + \beta$$

$$x_4 = +1 \longrightarrow E_4 = \alpha - \beta$$

$$x_5 = +1 \longrightarrow E_5 = \alpha - \beta$$

$$x_6 = +2 \longrightarrow E_6 = \alpha - 2\beta$$

Giản đồ năng lượng tương ứng là:



b) Năng lượng tổng cộng electron π cho từng hợp chất được tính như sau:

$$E_{\pi} = 2E_1 + 2E_2 + 2E_3 = 2(\alpha + 2\beta) + 2(\alpha + \beta).2 = 6\alpha + 8\beta$$

$$E'_{\pi} = 2E'_1 + 2E'_2 + E'_3 = 5\alpha + 7\beta$$

$$E''_{\pi} = 2E''_1 + 2E''_2 + 2E''_3 + E''_4 = 7\alpha + 7\beta$$

Theo lí thuyết HMO ta biết $\alpha, \beta < 0$ và $|\alpha| < |\beta|$ nên trong số các giá trị năng lượng tính được thì $E''_{\pi} < E_{\pi} < E'_{\pi}$. Như thế anion benzen là bền nhất.

3.30. Xét phân tử mạch vòng xiclopropenyl với 3 electron π ở trạng thái cơ bản. Dùng phương pháp Hückel gần đúng cho các electron π hãy tìm các giá trị năng lượng $E_i(\pi)$ và các hàm MO tương ứng.

Trả lời

Phân tử xiclopropenyl được biểu diễn như sau:



Hàm sóng MO mô tả trạng thái 3 electron π trong phân tử mạch vòng này là:

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 \quad (1)$$

Theo phương pháp HMO, sau khi tiến hành một số phép biến đổi thông thường, ta có hệ phương trình:

$$xc_1 + c_2 + c_3 = 0$$

$$c_1 + xc_2 + c_3 = 0 \quad (2)$$

$$c_1 + c_2 + xc_3 = 0$$

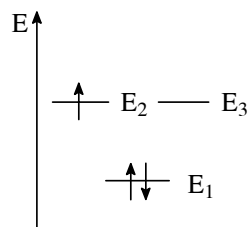
Từ (2) ta có định thức thế kỉ:

$$D = \begin{vmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (3)$$

Giải định thức này ta được 3 nghiệm sau:

$$x_1 = -2; x_2 = x_3 = 1$$

Vậy năng lượng $E_i(\pi)$ cho các electron π là:



$$\begin{aligned}x_3 &= 1 & E_3 &= \alpha - \beta \\x_2 &= 1 & E_2 &= \alpha - \beta \\x_1 &= -2 & E_1 &= \alpha + 2\beta\end{aligned}$$

Muốn tìm hàm MO ψ ở (1) ta lần lượt thay các giá trị x vào hệ phương trình (2).

Giá trị $x = -2$ ta có:

$$-2c_1 + c_2 + c_3 = 0 \quad (a)$$

$$c_1 - 2c_2 + c_3 = 0 \quad (b)$$

$$c_1 + c_2 - 2c_3 = 0 \quad (c)$$

$$(a) - (b) \text{ dẫn đến } -3c_1 + 3c_2 = 0 \longrightarrow c_1 = c_2$$

$$(a) - (c) \text{ dẫn đến } -3c_1 + 3c_3 = 0 \longrightarrow c_1 = c_3$$

$$\text{Như vậy: } c_1 = c_2 = c_3 \quad (4)$$

$$\text{Điều kiện chuẩn hoá: } c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1 \quad (5)$$

Phối hợp (4) và (5) sẽ có $c_1 = c_2 = c_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}$. Vậy hàm MO ψ_1 sẽ là:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3) \quad (6)$$

Với $x_2 = 1$ được thay thế vào biểu thức (2) sẽ dẫn đến:

$$c_1 + c_2 + c_3 = 0 \quad (7)$$

Mặt khác, từ điều kiện chuẩn hoá ta viết:

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1 \quad (5)$$

Do các MO ψ_2 và ψ_3 là suy biến và thỏa mãn điều kiện ở (7) và (5) nên ta có thể chọn 1 trong 3 hệ số c , chẳng hạn $c_2 = 0 \rightarrow c_1 = -c_3$. Như vậy:

$$c_1^2 + c_3^2 = c_2^2 = 1 \longrightarrow c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \text{ và } c_3 = -\frac{1}{\sqrt{2}}$$

Cuối cùng hàm MO ψ_2 có dạng:

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_3) \quad (8)$$

Hàm MO ψ_3 được xác định từ điều kiện trực giao với MO ψ_2 . Quả vậy:

$$c_1\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) + c_2(0) + c_3\left(-\frac{1}{\sqrt{2}}\right) = 0 \longrightarrow c_1 = c_3 (=c)$$

Từ (7) ta có: $c_1 + c_2 + c_3 = 0$

hay $2c_1 + c_2 = 0 \longrightarrow c_2 = -2c_1 = -2c$

Do đó: $\psi_3 = c\phi_1 - 2c\phi_2 + c\phi_3$

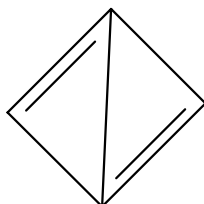
Áp dụng điều kiện chuẩn hoá cho trường hợp này ta có:

$$c^2 + 4c^2 + c^2 = 1 \longrightarrow c = \frac{1}{\sqrt{6}}$$

Cuối cùng hàm MO thu được sẽ có dạng:

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_1 + \frac{2}{\sqrt{6}}\phi_2 + \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_3 \quad (9)$$

3.31. Cho phân tử bixyclobutadien với 4 electron π ở trạng thái cơ bản và được biểu diễn theo sơ đồ sau:

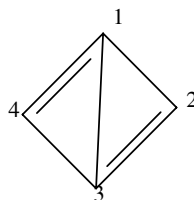


- Áp dụng phương pháp HMO hãy viết định thức thế kỷ cho phân tử này.
- Tìm các mức năng lượng cho các electron π và xác định năng lượng π tổng cộng của toàn phân tử.
- Tính năng lượng giải toả (năng lượng cộng hưởng) của phân tử khảo sát.

Trả lời

Theo phương pháp HMO ta dễ dàng viết định thức thế kỷ với 4 electron π sau khi đánh dấu thứ tự trên từng nguyên tử cacbon của phân tử.

$$\Rightarrow D = \begin{vmatrix} x & 1 & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 1 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$



$$\text{Với } x = \frac{\alpha - E}{\beta}$$

Để xác định các mức năng lượng electron π ta phải mở định thức D và tìm các giá trị x. Quả vậy, từ D ta viết:

$$D = x \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} 1 & x & 0 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & x \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \\ 1 & 0 & 1 \end{vmatrix} = 0$$

Từ các định thức bậc 3 này ta dễ dàng thu được phương trình:

$$x^4 - 5x^2 + 4x = 0 \quad \text{hay} \quad x(x-1)(x^2+x-4) = 0$$

Giải phương trình này ta thu được 4 nghiệm sau:

$$x_1 = -2,562; \quad x_2 = 0,000; \quad x_3 = 1,000; \quad x_4 = 1,562$$

Thay 4 nghiệm x vừa tìm được chúng ta có 4 mức năng lượng electron π tương ứng là:

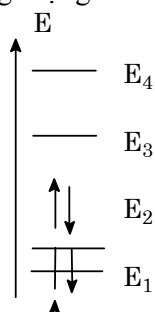
Vậy năng lượng E_i (π) cho các electron π là:

$$x_1 = -2,562 \quad E_1 = \alpha + 2,562\beta$$

$$x_2 = 0,000 \quad E_2 = \alpha$$

$$x_3 = 1,000 \quad E_3 = \alpha - \beta$$

$$x_4 = 1,562 \quad E_4 = \alpha - 1,562\beta$$



4 electron π của bicyclobutadien chiếm giữ 2 mức năng lượng E_1 và E_2 ở trạng thái cơ bản. Vậy năng lượng tổng cộng của electron của phân tử sẽ là:

$$E_\pi = 2E_1 + 2E_2 = 2(\alpha + 2,562\beta) + 2\alpha = 4\alpha + 5,124\beta$$

c) Chúng ta biết rằng năng lượng giải toả hay năng lượng cộng hưởng, có khi còn gọi là năng lượng bền hoá. Trong phân tử bicyclobutadien có thể xem bao gồm 2 phân tử etylen riêng biệt (định cư riêng rẽ) với 2 electron π cho mỗi phân tử. Vậy năng lượng của hệ electron π này sẽ là:

$$2 \times 2(\alpha + \beta) = 4\alpha + 4\beta$$

Do $\alpha, \beta < 0$ nên năng lượng E_π của phân tử bicyclobutadien khi giải toả sẽ thấp hơn so với năng lượng 4 electron π được cô lập ở 2 phân tử etylen là $4\alpha + 4\beta$. Hiệu năng lượng trên sẽ là năng lượng bền hoá của phân tử khảo sát:

$$\Delta E = (4\alpha + 5,124\beta) - (4\alpha + 4\beta) = 1,124\beta$$

3.32. Áp dụng phương pháp MO hãy khảo sát sự hình thành liên kết trong phân tử LiH với giả thiết liên kết σ được tạo ra bởi sự xen phủ giữa AO-2s (Li) và 1s (H).

a) Hãy viết sự tổ hợp của các hàm sóng để hình thành liên kết σ và cho biết trong 2 hệ số c_1 và c_2 của AO ϕ_{1s} (H) và ϕ_{2s} (Li) thì hệ số nào lớn hơn. Phân tử LiH có bị phân cực không?

Cho năng lượng các AO tương ứng theo eV là:

$$\text{Li: } -67,32 (1s); \quad -5,39 (2s)$$

$$\text{H: } -13,6 (1s)$$

b) Viết định thức thế ki cho phân tử LiH. Tính năng lượng E của các MO hình thành với giả thiết tích phân xen phủ S được bỏ qua. Biểu diễn các mức năng lượng MO thu được trên giản đồ.

$$\text{Cho } H_{12} = H_{21} = \int \phi_{2s}(\text{Li}) \hat{H} \phi_{1s}(\text{H}) d\tau = -4,0 \text{ eV.}$$

c) Xác định các hệ số c_i của hàm sóng và viết tường minh dạng MO liên kết và MO phản liên kết.

d) Từ kết quả thu được ở trên hãy cho biết sự phân bố electron của liên kết giữa 2 nguyên tử trong các trường hợp sau:

Cho phân tử giả thiết để tính lí thuyết.

Cho trường hợp liên kết hình thành không phân cực.

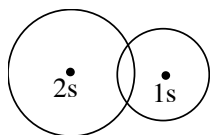
Cho trường hợp liên kết hoàn toàn là ion.

e) Tính δ (%) cho LiH, biết $\ell_{\text{LiH}} = 1,6 \text{ \AA}$.

$$1\text{D} = 3,3 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}; \quad \mu_{\text{th}} = 5,88 \text{ D}$$

Trả lời

a) Liên kết σ được hình thành trong phân tử LiH là do sự xen phủ AO-1s (H) với AO-2s (Li).



Các hàm AO tương ứng là $\phi_{1s}(\text{H}) = 1s$ và $\phi_{2s}(\text{Li}) = 2s$. Sự tổ hợp hai hàm AO này là:

$$\psi = c_1 \phi_{1s}(\text{H}) + c_2 \phi_{2s}(\text{Li})$$

Theo các số liệu về năng lượng đã cho ở đầu bài ta nhận thấy $E_{1s}(H) = -13,6$ eV nhỏ hơn $E_{2s}(Li) = -5,39$ nên electron sẽ kéo về phía orbital 1s của H vì vậy $c_1 > c_2$. Với lập luận này phân tử LiH sẽ bị phân cực và có giá trị mômen lưỡng cực μ nào đó. Điều này sẽ được kiểm định qua phần định lượng ở câu e).

b) Để xác định năng lượng MO hình thành liên kết σ ta áp dụng phương pháp biến phân sẽ dẫn đến hệ phương trình:

$$\begin{aligned} (H_{11} - S_{11}E)c_1 + (H_{12} - S_{12}E)c_2 &= 0 \\ (H_{21} - S_{21}E)c_1 + (H_{22} - S_{22}E)c_2 &= 0 \end{aligned} \quad (1)$$

và
$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}E & H_{12} - S_{12}E \\ H_{21} - S_{21}E & H_{22} - S_{22}E \end{vmatrix} = 0$$

Ở đây $H_{11} = \int 1s_H \hat{H} 1s_H d\tau$; $H_{22} = \int 2s_{Li} \hat{H} 2s_{Li} d\tau$

$$H_{12} = H_{21} = \int 1s_H \hat{H} 2s_{Li} d\tau$$

Giả thiết $S_{11} = S_{22} = 1$ và $S_{12} = S_{21} = 0$ định thức sẽ là:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0$$

Thay các giá trị bằng số cho ở đầu bài ta có:

$$\begin{vmatrix} -13,6 - E & -4,0 \\ -4,0 & -5,39 - E \end{vmatrix} = 0$$

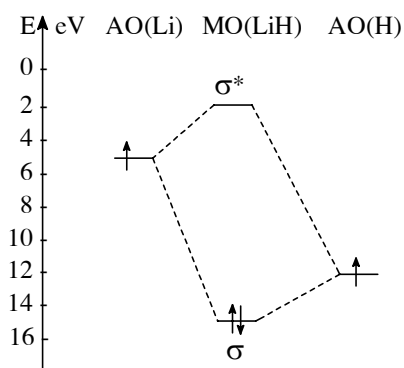
hay $E^2 + 18,99E + 57,30 = 0 \quad (3)$

Giải phương trình (3) ta có:

$$E_{\sigma} = -15,23 \text{ eV}$$

$$E_{\sigma^*} = -3,76 \text{ eV}$$

Kết quả này được biểu diễn trên giản đồ MO sau :



Giải đồ MO(σ) của LiH

c) Muốn xác định hệ số c_i của các MO tương ứng:

$$\psi = c_1\phi_{1s}(\text{H}) + c_2\phi_{2s}(\text{Li})$$

Ta thay các giá trị E lần lượt vào hệ phương trình (1) dưới dạng:

$$\begin{pmatrix} (-13,6 - E)c_1 & -4,0c_2 \\ -4,0c_1 & (-5,39 - E)c_2 \end{pmatrix} = 0 \quad (4)$$

Với $E_\sigma = -15,23$ thay vào (4) sẽ dẫn tới:

$$1,63c_1 - 4c_2 = 0 \quad (5)$$

$$-4c_1 + 9,84c_2 = 0$$

Từ (5) ta lập quan hệ $c_1 = 2,45c_2$. Mặt khác ta áp dụng điều kiện chuẩn hoá sẽ có:

$$c_1^2 + c_2^2 = 1$$

Từ đây suy ra: $c_1 = 0,93$ và $c_2 = 0,37$. Vậy

$$\psi_\sigma = 0,93\phi_{1s}(\text{H}) + 0,37\phi_{2s}(\text{Li})$$

Một cách hoàn toàn tương tự với $E = -3,76$ ta cũng có:

$$\psi_{\sigma^*} = 0,37\phi_{1s}(\text{H}) - 0,93\phi_{2s}(\text{Li})$$

d) Chúng ta biết rằng trên mỗi AO-s của H và Li đều có 1 electron; 2 electron này sẽ chuyển xuống mức năng lượng thấp để tạo ra MO liên kết. Mặt khác, ta cũng biết xác suất có mặt của electron quanh từng nguyên tử sẽ tỉ lệ thuận với hệ số c_i^2 của MO. Như vậy, ở MO(σ) thì xác suất tìm thấy electron quanh H và Li là:

$$c_1^2 = (0,93)^2 = 0,864$$

$$c_2^2 = (0,37)^2 = 0,136$$

Khi có 2 electron trên mỗi MO thì:

$$\text{Với H: } 0,864 \times 2 = 1,73 \text{ e}$$

$$\text{Li: } 0,136 \times 2 = 0,27 \text{ e}$$

Giả sử liên kết σ trong phân tử LiH không phân cực thì 2 electron được phân bố đều cho từng nguyên tử là 1 electron.

Nếu liên kết σ có tính ion thuần túy thì liên kết σ trong trường hợp này phân cực và có giá trị mômen lưỡng cực.

e) Xác định phần trăm liên kết ion σ (%) ta áp dụng công thức:

$$\delta (\%) = \frac{\mu_{\text{tn}}}{\mu_{\text{lt}}} \cdot 100$$

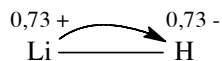
Từ đầu bài ta tính $\mu_{\text{lt}} = q \cdot \bar{l}$

hay
$$\mu_{\text{lt}} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 2,56 \cdot 10^{-29} \text{ C.m}$$

Vậy
$$\delta (\%) = \frac{5,88 \cdot 3,3 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}}{2,56 \cdot 10^{-29} \text{ C.m}} \cdot 100 = 75,79 \approx 76\%$$

Theo kết quả tính bằng phương pháp MO thì ở H có 1,73 e, nghĩa là dư 0,73 e (âm); còn Li có 0,27 e, nghĩa là dư 0,73 e (dương).

Ta có thể biểu diễn sự phân bố electron đó như sau:



Kết quả tính $\delta(\%)$ là 76%, nghĩa là sự phân bố giữa Li là 0,76. Sự khác biệt giữa 2 cách tính không lớn và khá phù hợp.

3.33. Trên cơ sở của phương pháp MO-Hückel hãy xác định giá trị năng lượng electron π - E_{π} và hàm sóng ψ tương ứng đối với phân tử fomanđehit, biết rằng phân tử này có 2 electron π ở trạng thái cơ bản.

Cho $\alpha_{\text{C}} = \alpha + 0,2\beta$; $\alpha_{\text{O}} = \alpha + 0,7\beta$; $\beta_{\text{CO}} = 1,1\beta$

Trả lời

Sự hình thành liên kết trong phân tử fomanđehit có thể được biểu diễn định tính như sau:



Electron π được mô tả bằng các AO là ϕ_{C} và ϕ_{O} MO (π) của phân tử là:

$$\psi = c_{\text{O}}\phi_{\text{O}} + c_{\text{C}}\phi_{\text{C}}$$

Theo phương pháp MO-Hückel ta có thể thiết lập hệ phân tử tuyến tính thuần nhất cho 2 electron π của fôcmanđehit là:

$$(\alpha_O - E)c_O + \beta_{CO}c_C = 0$$

$$\beta_{CO}c_O + (\alpha_C - E)c_C = 0$$

hay $(\alpha + 0,7\beta - E)c_O + 1,1\beta c_C = 0$

$$1,1\beta c_O + (\alpha + 0,2)\beta c_C = 0$$

Với $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$ ta viết lại phương trình này dưới dạng:

$$\left. \begin{aligned} (x + 0,7)c_O + 1,1c_C &= 0 \\ 1,1c_O + (x + 0,2)c_C &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Hệ phương trình (1) có định thức D là:

$$\begin{vmatrix} x + 0,7 & 1,1 \\ 1,1 & x + 0,2 \end{vmatrix} = 0$$

hay $x^2 + 0,9x - 1,07 = 0$ (2)

Giải phương trình (2) ta thu được 2 nghiệm:

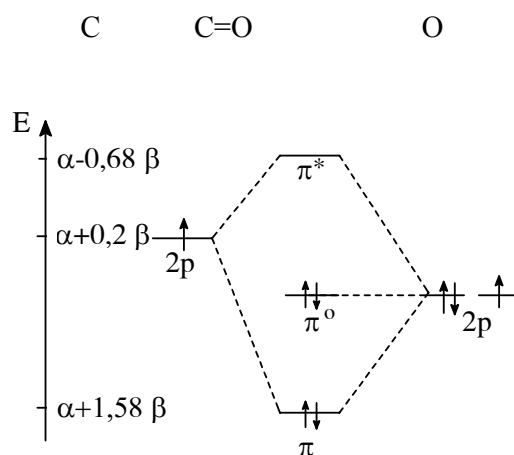
$$x_1 = -1,58 \quad \text{tương ứng với } E_1 = \alpha + 1,58\beta$$

$$x_2 = +0,68 \quad \text{tương ứng với } E_2 = \alpha - 0,68\beta$$

E_1 là năng lượng của MO liên kết

E_2 là năng lượng của MO phản liên kết

Trong phân tử fôcmanđehit có 1 liên kết π được hình thành ở nhóm C=O nên trên giản đồ MO(π) ta chỉ biểu diễn sự hình thành liên kết này. Giản đồ MO(π) là:



Sự hình thành MO(π) của nhóm C=O

Tìm các MO ứng với năng lượng E_1 và E_2 tức là xác định các hệ số c_O và c_C của hàm sóng ψ . Thực vậy:

Với $x_1 = -1,58$ được thay vào hệ phương trình (1) ta có:

$$(-1,58 + 0,7)c_O + 1,1c_C = 0$$

$$1,1c_O + (-1,58 + 0,2)c_C = 0$$

hay
$$-0,88c_O + 1,1c_C = 0$$

$$1,1c_O + 1,38c_C = 0$$

$$c_C = \frac{0,88}{1,1}c_O = 0,8c_O$$

kết hợp với điều kiện chuẩn hoá:

$$c_C^2 + c_O^2 = 1$$

sẽ suy ra
$$(0,8c_O)^2 + c_O^2 = 1$$

$$1,64c_O^2 = 1$$

hay
$$c_O = \sqrt{\frac{1}{1,64}} = 0,781$$

và
$$c_C = 0,8c_O = 0,624.$$

Vậy
$$\psi_1 = 0,78\phi_O + 0,62\phi_C \quad \text{ứng với } E_1$$

Một cách hoàn toàn tương tự khi thay $x_2 = 0,68$ vào hệ phương trình (1) ta cũng tìm được hàm ψ_2 là:

$$\psi_2 = 0,623\phi_O - 0,782\phi_C$$

3.34. Xét phân tử khí trơ XeF_2 thuộc dạng cấu trúc thẳng 3 tâm. Sự hình thành liên kết trong phân tử này là do sự xen phủ của AO-5p (Xe) và AO-2p (F). Giả sử hàm MO 3 tâm trong phân tử XeF_2 có dạng:

$$\psi = c_1\phi_1 + c_{Xe}\phi_{Xe} + c_2\phi_2$$

a) Áp dụng phương pháp HMO mở rộng cho các electron σ hãy xác định giá trị năng lượng tương ứng với giả thiết:

$$\alpha_F = \alpha_{Xe} = \alpha$$

b) Cho thể ion hoá sau:

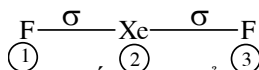
$$I_{Xe} = 12,13 \text{ eV}; \quad I_F = 17,42 \text{ eV}$$

Tỉ số:
$$\frac{\alpha_{Xe}}{\alpha_F} = \frac{I_{Xe}}{I_F}$$

Hãy xác định năng lượng liên kết trong trường hợp này.

Trả lời

Trước tiên ta hình dung liên kết được hình thành trong phân tử XeF_2 là do sự xen phủ giữa AO-5p (Xe) và AO-2p (F) có thể được biểu diễn như sau:



Trong trường hợp này với cấu trúc thẳng 3 tâm hàm MO được viết dưới dạng:

$$\psi = c_1\phi_1(F) + c_{Xe}\phi_{Xe} + c_2\phi_2(F)$$

hay đơn giản
$$\psi = c_1p_1 + c_{Xe}p_{Xe} + c_2p_2 \quad (1)$$

Theo phương pháp biến phân ứng dụng cho HMO ta có định thức:

$$D = \begin{vmatrix} \alpha_F - E & \beta_{XeF} - ES_{XeF} & \beta_{FF} - ES_{FF} \\ \beta_{FXe} - ES_{FXe} & \alpha_{Xe} - E & \beta_{FXe} - ES_{FXe} \\ \beta_{FF} - ES_{FF} & \beta_{XeF} - ES_{XeF} & \alpha_F - E \end{vmatrix} \quad (2)$$

Ở đây $\alpha_F = \alpha_{Xe} = \alpha$; $\beta_{XeF} = \beta_{FXe} = \beta$; $\beta_{FF} = 0$

$$S_{FF} = 0; \quad S_{XeF} = S_{FXe} = S = 0$$

Như vậy định thức (2) có dạng:

hoặc
$$D = \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix}$$

với $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$, ta có:

$$D = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (3)$$

$$0 \quad 1 \quad x$$

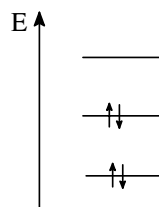
hay $D = x^3 - 2x = 0.$

Giải phương trình này ta có:

$$x_1 = -\sqrt{2} \longrightarrow E_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta$$

$$x_2 = 0 \longrightarrow E_2 = \alpha$$

$$x_3 = \sqrt{2} \longrightarrow E_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta$$



Từ các giá trị E_i ta dễ dàng xác định năng lượng toàn phần:

$$E_{\text{tp}} = 2E_1 + 2E_2 = 2(\alpha + \sqrt{2}\beta) + 2\alpha = 4\alpha + 2\sqrt{2}\beta$$

b) Để hoàn thiện kết quả tính thu được trong khuôn khổ phương pháp HMO với giả thiết ban đầu $\frac{\alpha_{\text{Xe}}}{\alpha_{\text{F}}} = \frac{I_{\text{Xe}}}{I_{\text{F}}} = \frac{12,13}{17,42}$

Ta suy ra: $\alpha_{\text{Xe}} = 0,696\alpha_{\text{F}} = 0,696\alpha$ (4)

Thay giá trị α_{Xe} vào định thức trên ta có:

$$D = \begin{vmatrix} \alpha - E' & \beta & 0 \\ \beta & \alpha_{\text{Xe}} - E' & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E' \end{vmatrix} \text{ hay} \quad (5)$$

$$\begin{vmatrix} \alpha - E' & \beta & 0 \\ \beta & 0,696\alpha - E' & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E' \end{vmatrix}$$

Giải định thức (5) ta thu được:

$$(\alpha - E')[0,696\alpha - E'](\alpha - E') - 2\beta^2 = 0 \quad (6)$$

$$\alpha - E' = 0 \longrightarrow E' = \alpha \quad (7)$$

$$(0,696 - E')(\alpha - E') - 2\beta^2 = 0$$

$$E'^2 - 1,696\alpha E' + (0,696\alpha^2 - 2\beta^2) = 0 \quad (8)$$

Giải phương trình bậc 2 (8) ta thu được các nghiệm sau:

$$E' = 0,848\alpha \pm \beta \sqrt{2 + \frac{0,023\alpha^2}{\beta^2}} \quad (9)$$

Ở biểu thức (9) ta chưa biết tỉ số $\frac{\alpha}{\beta}$, nên khi cho $\alpha = \beta$ thì số hạng dưới căn $\frac{0,023\alpha^2}{\beta^2} \ll 2$ có thể bỏ qua được. Vậy giá trị năng lượng E' sẽ là:

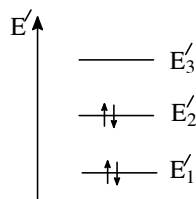
$$E' = 0,848\alpha \pm \sqrt{2}\beta \quad (10)$$

Kết hợp (7) và (10) ta có kết quả năng lượng là:

$$E'_1 = 0,848\alpha + \sqrt{2}\beta$$

$$E'_2 = \alpha \quad (11)$$

$$E'_3 = 0,848\alpha - \sqrt{2}\beta$$



Năng lượng toàn phần nhận được sẽ là:

$$E'_{tp} = 2E'_1 + 2E'_2 = 2(0,848\alpha + \sqrt{2}\beta) + 2\alpha = 3,7\alpha + 2\sqrt{2}\beta$$

3.35. Thực nghiệm cho biết giữa phân tử etylen và ion Cu^+ tạo thành phức π .

1. Hãy biểu diễn sự hình thành phức π giữa phân tử etylen và ion Cu^+ .

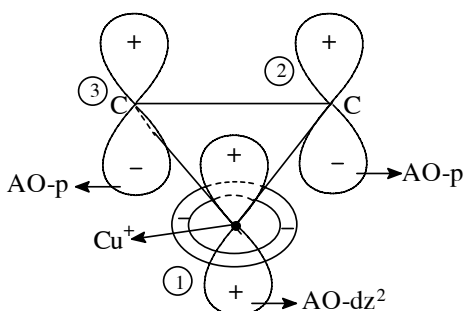
2. Áp dụng phương pháp HMO hãy xác định giá trị năng lượng của các electron π và biểu diễn chúng trên giản đồ rồi suy ra năng lượng tổng. Biết rằng phức π tạo thành là do 3 electron π của cacbon và Cu^+ tham gia.

Cho: $\alpha_{\text{Cu}} = \alpha + h\beta$ với $h = -0,8$

$\beta_{\text{C-Cu}} = k\beta$ với $k = 0,234$

Trả lời

1. Phức π được hình thành giữa phân tử etylen $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ do 2 electron π của nối đôi của nguyên tử cacbon và 1 electron π khi AO-3d của ion Cu^+ bị kích thích. Quá trình hình thành phức π trong trường hợp này có thể được biểu diễn theo sơ đồ sau:



2. Theo sơ đồ này ta dễ dàng áp dụng phương pháp HMO:

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3$$

Áp dụng phương pháp biến phân và các quy tắc Hückel thông thường sẽ dẫn đến định thức:

$$D = \begin{vmatrix} \alpha_{Cu} - E & \beta_{Cu-C} & \beta_{Cu-C} \\ \beta_{Cu-C} & \alpha - E & \beta \\ \beta_{Cu-C} & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (1)$$

Ở đây α_{Cu} là tích phân Coulomb của Cu với giá trị:

$$\alpha_{Cu} = \alpha + h\beta$$

$\beta_{Cu-C} \rightarrow \beta_{Cu-C} = k\beta$ là tích phân cộng hưởng gây nên do sự tương tác giữa cacbon và Cu. Thay các giá trị này vào định thức (1) và kí hiệu $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$ ta sẽ thu được định thức mới:

$$D = \begin{vmatrix} x+h & k & k \\ k & x & 1 \\ k & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (2)$$

$$(x+h) \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} - k \begin{vmatrix} k & 1 \\ k & x \end{vmatrix} + k \begin{vmatrix} k & x \\ k & 1 \end{vmatrix} = 0$$

$$(x+h)(x^2 - 1) - k(kx - k) + k(k - kx) = 0$$

Sau khi biến đổi ta thu được phương trình:

$$(x-1)[x^2 + x(h+1) + h - 2k^2] = 0 \quad (3)$$

Từ phương trình (3) ta thu được các nghiệm sau:

$$(x-1) = 0 \longrightarrow x = 1 \quad (4)$$

$$x^2 + (h+1)x + (h - 2k^2) = 0$$

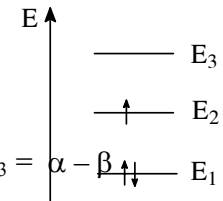
Thay các giá trị $h = -0,8$ và $k = 0,234$ ta có:

$$x^2 + 0,2x - 0,9095 = 0 \quad (5)$$

Giải phương trình bậc 2 (5) ta được các nghiệm:

$$x = 0,859 \text{ và } x = -1,060 \quad (6)$$

Như vậy các mức năng lượng electron π là:

$$\left. \begin{array}{l} x_1 = -1,060 \longrightarrow E_1 = \alpha + 1,06\beta \\ x_2 = 0,859 \longrightarrow E_2 = \alpha - 0,859\beta \\ x_3 = 1,00 \longrightarrow E_3 = \alpha - \beta \end{array} \right\} (7)$$


Năng lượng tổng các electron π sẽ là:

$$E_{\pi} = 2E_1 + E_2$$

$$E_{\pi} = 2(\alpha + 1,06\beta) + \alpha - 0,859\beta$$

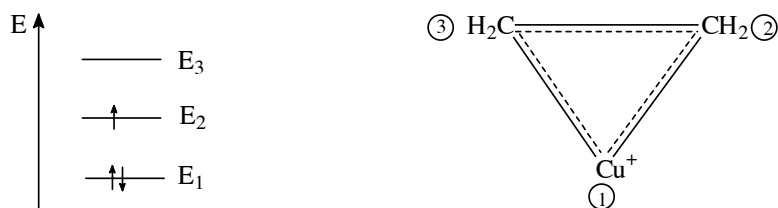
$$E_{\pi} = 3\alpha + 1,261\beta \quad (8)$$

3.36. Lập sơ đồ MO (π) cho phức π được hình thành giữa phối tử etylen và ion Cu^+ với các số liệu sau:

N ^o	E _i	ψ_i
1	$\alpha + 1,064\beta$	$0,192\phi_1 + 0,692\phi_2 + 0,692\phi_3$
2	$\alpha - 0,864\beta$	$0,985\phi_1 - 0,123\phi_2 - 0,123\phi_3$
3	$\alpha - \beta$	$0,990\phi_1 - 0,115\phi_2 - 0,115\phi_3$

Trả lời

Để lập sơ đồ MO (π) cho phức π (xem bài giải 3.35) ta phải tính lần lượt các giá trị sau:



• Mật độ electron π :

$$q_1 = 2c_{11}^2 + c_{21}^2 = 2.(0,192)^2 + 0,985^2 = 1,04$$

$$q_2 = 2c_{21}^2 + c_{22}^2 = 2.(0,692)^2 + (-0,123)^2 = 0,98 = q_3$$

• Bậc liên kết:

$$p_{12} = 2c_{11}c_{12} + c_{21}c_{22} = 2.0,192.0,692 + 0,985.(-0,123) = 0,14$$

$$p_{12} = p_{13}$$

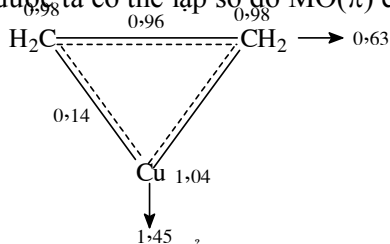
$$p_{23} = 2c_{12}c_{13} + c_{22}c_{23} = 2.0,692.0,692 + (-0,123)(-0,123) = 0,96$$

- Chỉ số hoá trị tự do:

$$F_1 = \sqrt{3} - (0,14 + 0,14) = 1,45$$

$$F_2 = F_3 = \sqrt{3} - (0,14 + 0,96) = 0,63$$

Từ các kết quả thu được, ta có thể lập sơ đồ MO(π) cho phức π khảo sát như sau:



3.37. Sử dụng mô hình vi hạt chuyển động tự do trong giếng thế một chiều cho hệ liên hợp mạch hở của phân tử octatetraen. Hãy

a) Tính năng lượng tổng cộng cho hệ liên hợp π nói trên theo $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

b) Xác định số sóng (cm^{-1}) của phổ hấp thụ khi 1 electron π chuyển từ MO bị chiếm cao nhất (HOMO) lên MO trống chưa bị chiếm thấp nhất (LUMO).

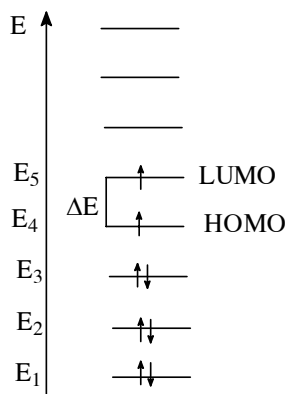
Biết độ dài trung bình của liên kết C-C là 1,4 Å; $m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$;

$$h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}.$$

Trả lời

a) Chúng ta biết $E_n = n^2 \frac{h^2}{8ma^2}$ cho giếng thế một chiều; a là chiều rộng giếng thế. Đối với mạch liên hợp octatetraen có 8 nguyên tử carbon, độ dài giếng thế $a = (N+1)l_{\text{C-C}}$; N là số lượng carbon trong mạch. 8 electron π được phân bố trên 4 MO từ $n = 1 \div 4$. Vậy E_H sẽ là:

$$E_\pi = 2(E_1 + E_2 + E_3 + E_4)$$



$$E_{\pi} = 2(1^2+2^2+3^2+4^2) \frac{(6,62 \cdot 10^{-34}) \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 10^{-3}}{8,9,1 \cdot 10^{-31} \cdot (9,1,4 \cdot 10^{-10})^2}$$

$$E_{\pi} = 1,37 \cdot 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

b) MO bị chiếm cao nhất ứng với $n = 4$; MO chưa bị chiếm thấp nhất ứng với $n = 5$

Khi electron chuyển từ $E_4 \rightarrow E_5$, nghĩa là từ HOMO lên LUMO ta có:

$$\Delta E = E_5 - E_4 = \frac{hc}{\lambda} = (5^2 - 4^2) \frac{h^2}{8ma^2} = 9 \frac{h^2}{8ma^2}$$

Trong trường hợp này số sóng sẽ là:

$$\frac{1}{\lambda} = \tilde{\nu} = \frac{\Delta E}{hc} = 9 \frac{h}{8mca^2} \text{ thay số vào ta có:}$$

$$\tilde{\nu} = \frac{9 \cdot 6,62 \cdot 10^{-34}}{8,9,1 \cdot 10^{-31} \cdot 3 \cdot 10^8 (12,6 \cdot 10^{-10})^2} = 17183 \text{ cm}^{-1}$$

3.3 Bài tập chưa có lời giải

3.38. Hãy viết hàm không gian (phần tọa độ) mô tả sự hình thành liên kết cộng hoá trị theo phương pháp VB được tạo bởi giữa AO-1s của nguyên tử hydro và AO-2p_z của nguyên tử oxi.

3.39. Áp dụng phương pháp VB hãy viết hàm không gian biểu diễn sự hình thành liên kết O-H trong phân tử H₂O cho 2 trường hợp sau đây:

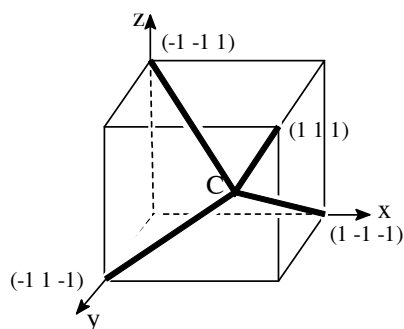
- Khi nguyên tử oxi chưa bị lai hoá.
- Khi nguyên tử oxi đã ở trạng thái lai hoá.

3.40. Cho biết hàm ψ thuộc kiểu lai hoá sp² có dạng $\psi = \frac{s + \sqrt{2}p}{\sqrt{3}}$. Ở đây hàm s và p đều đã chuẩn hoá, hãy chứng minh rằng hàm ψ cũng chuẩn hoá.

3.41. Phân tử metan có cấu trúc tứ diện đều. Liên kết cộng hoá trị trong phân tử này được hình thành là do sự xen phủ giữa các AO-lai hoá sp³ của nguyên tử cacbon với các AO-1s của nguyên tử H. Hãy viết các hàm sóng lai hoá tương ứng cho 4 liên kết cộng hoá trị σ của CH₄.

Hướng dẫn:

Vẽ tứ diện đều và tìm hướng của các AO-sp³ về 4



đỉnh của tứ diện.

3.42. Áp dụng phương pháp HMO hãy:

a) Lập định thức thế kỉ cho gốc alkyl.

b) Xác định các mức năng lượng electron π và biểu diễn chúng trên giản đồ.

c) Tính năng lượng tổng electron π cho gốc alkyl, cation và anion của gốc này. So sánh các kết quả thu được và cho biết nhận xét.

Biết $\alpha, \beta < 0$ và gốc alkyl ở trạng thái cơ bản có 3 electron π .

$$\text{ĐS. b) } E_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta ; E_2 = \alpha ; E_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta$$

c) Anion gốc alkyl bền vững nhất.

3.43. Trên cơ sở của phương pháp gần đúng Hückel hãy:

a) Xác định năng lượng các electron π cho phân tử gốc allyl và xiclopropenyl.

b) Tính năng lượng tổng cộng các electron π cho cation gốc allyl và cation gốc xiclopropenyl. Dựa vào kết quả tính hãy cho biết trong 2 cation khảo sát thì cation nào bền vững hơn.

Biết $\alpha, \beta < 0$ và hoàn toàn như nhau

$$\text{ĐS. a) Allyl: } E_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta ; E_2 = \alpha ; E_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta$$

$$\text{Xiclopropenyl: } E'_1 = \alpha + 2\beta ; E'_2 = E'_3 = \alpha - \beta$$

b) Cation xiclopropenyl bền vững hơn.

3.44. Căn cứ vào lí thuyết HMO hãy xác định xem những hợp chất nào dưới đây ứng với năng lượng electron π thấp nhất.

a) Phân tử trung hoà, cation, anion butadien-1,3.

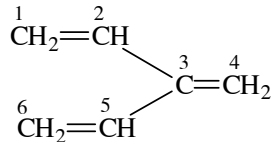
b) Phân tử trung hoà, cation, anion xiclobutadien.

$$\text{Biết: } E_1 = \alpha + 1,62\beta ; E'_1 = \alpha + 2\beta$$

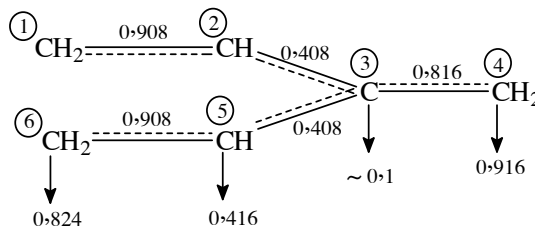
$$E_2 = \alpha + 0,62\beta ; E'_2 = \alpha$$

$$E_3 = \alpha - 0,62\beta ; E'_3 = \alpha$$

$$E_4 = \alpha - 1,62\beta ; E'_4 = \alpha - 2\beta$$

Cho C_4H_6 Cho C_4H_4 $\alpha, \beta < 0$ là như nhau đối với C_4H_6 và C_4H_4 **ĐS.** a) Phân tử C_4H_6 có $E_\pi = 4\alpha + 4,48\beta$ thấp nhấtb) Anion $(C_4H_4)^-$: $E'_\pi = 5\alpha + 4\beta$ thấp nhất**3.45.** Cho phân tử liên hợp π có công thức cấu tạo và được đánh số thứ tự sau đây:a) Áp dụng phương pháp gần đúng MO Hückel hãy viết định thức thế kỉ. Từ các giá trị x_i thu được hãy xác định năng lượng E_i và biểu diễn chúng trên giản đồ năng lượng.b) Xây dựng sơ đồ MO(π). Biết các số liệu sau:

x_1	ψ_1	ψ_2	ψ_3	ψ_4	ψ_5	ψ_6
-1,932	0,230	-0,500	0,444	0,444	-0,500	0,230
-1,000	0,444	-0,500	0,230	-0,230	0,500	-0,444
-0,518	0,628	0,000	-0,325	-0,325	0,000	0,628
0,518	0,325	0,000	-0,628	0,628	0,000	-0,325
1,000	0,444	0,500	0,230	-0,230	-0,500	-0,444
1,932	0,230	0,500	0,444	0,444	0,500	0,230

ĐS.a) $E_1 = \alpha + 1,932\beta$ $E_2 = \alpha + \beta$ $E_3 = \alpha + 0,518\beta$ $E_4 = \alpha - 0,518\beta$ $E_5 = \alpha - \beta$ $E_6 = \alpha - 1,932\beta$ **3.46.** Electron π của phân tử etylen hấp thụ một bước sóng $\lambda = 1625 \text{ \AA}$ khi chuyển từ mức năng lượng $E_1 = \frac{h^2}{8ma^2}$ đến mức năng lượng $E_2 = 4 \frac{h^2}{8ma^2}$. Tính độ dài liên kết C-C trong phân tử này theo \AA .

Cho $m = 9,1 \cdot 10^{-31}$ kg; $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s; $c = 3 \cdot 10^8$ m.s⁻¹

Hướng dẫn:

Xem electron π trong phân tử $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ là một giếng thế 1 chiều dọc theo liên kết C-C với độ rộng $a = (N + 1)l$; N- số nguyên tử cacbon.

ĐS. $l_{\text{C-C}} = 1,28 \text{ \AA}$

Chương 4. Ứng dụng lý thuyết nhóm trong cấu tạo chất

Lâm Ngọc Thiềm

Lê Kim Long

Giáo trình nhập môn hóa lượng tử

NXB Đại học quốc gia Hà Nội 2006.



Từ khoá: Cấu tạo chất, ứng dụng của lý thuyết nhóm, biểu diễn khả quy.

Tài liệu trong Thư viện điện tử ĐH Khoa học Tự nhiên có thể được sử dụng cho mục đích học tập và nghiên cứu cá nhân. Nghiêm cấm mọi hình thức sao chép, in ấn phục vụ các mục đích khác nếu không được sự chấp thuận của nhà xuất bản và tác giả.

Mục lục

Chương 4 ỨNG DỤNG LÝ THUYẾT NHÓM TRONG CẤU TẠO CHẤT	2
4.1 Lý thuyết tóm lược	2
4.1.1 Khái niệm về đối xứng	2
4.1.2 Các yếu tố đối xứng và các phép đối xứng phân tử	2
4.1.3 Khái niệm về nhóm	3
4.1.4 Biểu diễn nhóm	3
4.1.5 Biểu diễn khả quy (KQ) và biểu diễn bất khả quy (BKQ)	5
4.2 Bài tập áp dụng	6
4.3 Bài tập chưa có lời giải	37

Chương 4

ỨNG DỤNG LÝ THUYẾT NHÓM TRONG CẤU TẠO CHẤT

4.1 Lí thuyết tóm lược

Lí thuyết nhóm về đối xứng phân tử giữ một vị trí quan trọng đặc biệt đối với hoá học lượng tử. Vì vậy nắm chắc khái niệm về đối xứng sẽ giúp chúng ta hiểu sâu sắc hơn về bản chất cấu tạo phân tử.

4.1.1 Khái niệm về đối xứng

Một vật thể hoặc một phân tử gọi là đối xứng nếu sau khi ta thực hiện một số phép biến đổi nào đó, ta lại được vật thể hay phân tử đó không khác về mặt vật lí so với chúng ở trạng thái ban đầu.

Có thể nói ứng với một cấu trúc hình học xác định, phân tử có tính đối xứng xác định.

4.1.2 Các yếu tố đối xứng và các phép đối xứng phân tử

Do phân tử là một hệ hữu hạn nên chúng tồn tại hai phép đối xứng cơ bản là:

- a) Phép quay hệ thống một góc xác định chung quanh trục đối xứng.
- b) Phép phản chiếu qua một mặt phẳng xác định.

Ứng với 2 phép đối xứng này người ta có các yếu tố đối xứng tương ứng sau:

+ Trục đối xứng và phép quay C_n . Đó là phép quay chung quanh một trục với góc bằng $\frac{2\pi}{n}$.

+ Mặt đối xứng và phép phản chiếu σ .

Khi phản chiếu các nguyên tử đi qua một mặt phẳng phân tử ta có phép phản chiếu σ . Bằng phép phản chiếu này các hạt nhân nguyên tử trong phân tử đều đưa về những vị trí tương đương dẫn đến một mặt đối xứng σ với 3 trường hợp.

* σ_h - mặt đối xứng thẳng góc với trục đối xứng chính.

* σ_v - mặt đối xứng chứa trục đối xứng chính.

* σ_d - mặt đối xứng đi qua đường chéo.

+ Quay quanh một trục rồi phản chiếu qua một mặt phẳng thẳng góc với trục S_n . Phép quay C_n quanh một trục đi qua phân tử với góc $\frac{2\pi}{n}$ và phản chiếu các nguyên tử qua một mặt phẳng thẳng góc với trục dẫn tới phép phản chiếu quay S_n .

+ Tâm đối xứng và phép đảo chuyển I.

Phép đối xứng này sau khi thực hiện sẽ không có một sự thay đổi nào. Nói chung bất kì một phân tử nào cũng đều có đối xứng đơn vị (đối xứng hoàn nguyên I).

4.1.3 Khái niệm về nhóm

a) Định nghĩa

Người ta coi một nhóm là tập hợp G các phần tử A, B, C... kí hiệu là G [A, B, C...] và tuân theo 4 điều kiện (luật hợp thành) sau:

* Tích AB của 2 phần tử A, B bất kì $\in G$ cũng là phần tử $\in G$, nghĩa là phép nhân có tính chất kín.

* Phép nhân trong nhóm có tính kết hợp:

$$(AB)C = A(BC) \text{ với mọi } A, B, C \in G$$

* Trong nhóm có một phần tử duy nhất là phần tử đơn vị, kí hiệu là E sao cho:

$$AE = EA = A \quad \forall A \in G$$

* Mỗi phần tử A thuộc G có một phần tử nghịch đảo, kí hiệu là A^{-1} cũng thuộc G sao cho:

$$AA^{-1} = A^{-1}A = E$$

b) Nhóm điểm đối xứng

Tập hợp các phép đối xứng với phân tử thỏa mãn 4 điều kiện của nhóm và có ít nhất một điểm không đổi sẽ lập thành nhóm điểm đối xứng.

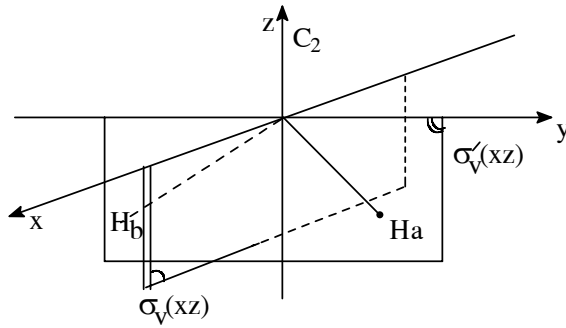
Có nhiều loại nhóm điểm đối xứng khác như sau:

Các nhóm $C_n, S_n, C_{nh}, C_{nv}, D_n, D_{nh}, O_h...$ (xem các bảng đặc biểu ở phần phụ lục).

4.1.4 Biểu diễn nhóm

(Ở phần này các kiến thức về ma trận và định thức sẽ được áp dụng)

Bảng nhân nhóm:



Phân tử H₂O

Thông thường người ta biểu diễn các phép đối xứng trong nhóm điểm bằng các ma trận unita.

Ví dụ nhóm C_{2v} đối với phân tử H₂O.

Các ma trận biểu diễn các phép đối xứng E, C₂, σ_v, σ'_v thực hiện lên một điểm có tọa độ x, y sẽ là:

$$E \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \quad \text{tức là} \quad E \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$

$$C_2 \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ -y \end{pmatrix} \quad \text{tức là} \quad C_2 \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$

$$\sigma_v \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ -y \end{pmatrix} \quad \text{tức là} \quad \sigma_v \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$

$$\sigma'_v \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ y \end{pmatrix} \quad \text{tức là} \quad \sigma'_v \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$

Như vậy với 4 phép đối xứng E, C₂, σ_v, σ'_v ứng với một bộ gồm 4 ma trận:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

làm thành một biểu diễn (kí hiệu là Γ) của nhóm C_{2v}.

Từ những phép dẫn giải ở trên ta có thể nói: Biểu diễn nhóm là một bộ các ma trận cùng cấp biểu diễn các phép đối xứng của nhóm, thỏa mãn bảng nhân nhóm:

$$\text{Ví dụ: } \sigma'_v \cdot \sigma_v = C_2 \quad \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Bảng nhân nhóm C_{2v}

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ'_v
E	E	C_2	σ_v	σ'_v
C_2	C_2	E	σ'_v	σ_v
σ_v	σ_v	σ'_v	E	C_2
σ'_v	σ'_v	σ_v	C_2	E

4.1.5 Biểu diễn khả quy (KQ) và biểu diễn bất khả quy (BKQ)

a) Biểu diễn khả quy (viết tắt-KQ, kí hiệu là: Γ)

Đây 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.

$$XAX^{-1} = A' = \begin{pmatrix} \boxed{A'_1} & & 0 \\ & \boxed{A'_2} & \\ 0 & & \boxed{A'_3} \end{pmatrix}$$

A- ma trận bất kì của biểu diễn Γ ;

A' - ma trận đồng dạng với ma trận A;

$A'_1, A'_2, A'_3 \dots$ ma trận cấp nhỏ hơn A.

Như vậy biểu diễn Γ là khả quy nếu có thể quy được thành một tổng trực tiếp nhiều biểu diễn có số chiều nhỏ hơn

$$\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 \dots$$

b) Biểu diễn bất khả quy (kí hiệu Γ_i)

Đây là một biểu diễn không thể quy được thành biểu diễn có số chiều nhỏ hơn nhờ một phép biến đổi đồng dạng.

c) Đặc biểu của biểu diễn

Một biểu diễn KQ ta có thể chéo hóa các ma trận để quy thành một tổng trực tiếp các biểu diễn BKQ.

$$\Gamma = \sum a_i \Gamma_i$$

a_i là số lần biểu diễn BKQ có mặt trong biểu diễn KQ.

Đặc biểu của biểu diễn đối với phép đối xứng R, kí hiệu là $\chi(R)$, tức là vết của ma trận biểu diễn phép R.

Để tính hệ số a_i ta áp dụng biểu thức sau:

$$a_i = \frac{1}{g} \sum h_R \chi(R) \chi_i(R),$$

trong đó:

g- bậc của nhóm điểm đối xứng;

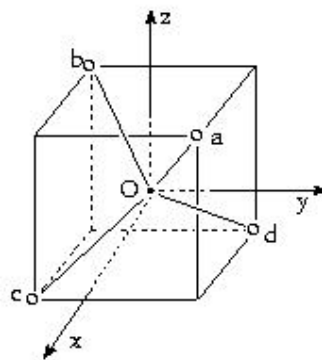
h_R - bậc của lớp (số nguyên tố có trong một lớp);

$\chi(R)$ - đặc biểu của biểu diễn KQ;

$\chi_i(R)$ - đặc biểu của biểu diễn BKQ đối với phép đối xứng R.

4.2 Bài tập áp dụng

4.1. Áp dụng phương pháp đối xứng hãy xác định các biểu thức toán học tương ứng cho các orbital lai hoá đối với phân tử CH_4 (dạng lai hoá sp^3).



Các AO-lai hoá trong
phân tử CH_4

Trả lời

Đối với phân tử CH_4 , 1AO-s và 3AO-2p của carbon tổ hợp với nhau để tạo ra 4AO- sp^3 . Như vậy, mỗi AO- sp^3 có $\frac{1}{4}$ tính chất AO-s và $\frac{3}{4}$ tính chất AO-p hay $\frac{1}{4}$ tính chất của mỗi AO (p_x, p_y, p_z).

Từ điều dẫn luận trên đây đã chỉ ra rằng tổ hợp các hệ số c_i có giá trị tuyệt đối là:

$$\sqrt{\frac{1}{4}} = \frac{1}{2}.$$

Để dễ hình dung dấu của các hàm lai hoá ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 và ϕ_4 ta biểu diễn phân tử CH_4 trên hình lập phương abcd với với hệ toạ độ x, y, z và ở mỗi đỉnh của tứ diện hướng của các trục sẽ là: a (1, 1, 1); b (-1, -1, 1); c (1, -1, -1); d (-1, +1, -1). Các hệ số của các AO- p_x, p_y, p_z sẽ có dấu “+” hay “-” là tùy thuộc vào các điểm a, b, c, d.

Từ lập luận này ta dễ dàng viết được các hàm lai hoá:

$$\phi_1 = \phi_a = \phi(1, 1, 1) = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z)$$

$$\phi_2 = \phi_b = \phi(-1, -1, 1) = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z)$$

$$\phi_3 = \phi_c = \phi(1, -1, -1) = \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z)$$

$$\phi_4 = \phi_d = \phi(-1, +1, -1) = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z)$$

hoặc dưới dạng ma trận:

$$\begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s \\ p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix}$$

4.2. Ở trạng thái cơ bản, người ta đã biết phân tử metan có cấu trúc tứ diện đều (dạng AB_4) và cacbon thuộc dạng lai hoá sp^3 . Trên cơ sở các hàm obitan lai hoá đã biết hãy:

- Biểu diễn các obitan đối xứng hoá bằng hình vẽ và bằng biểu thức toán học.
- Xây dựng giản đồ năng lượng MO cho phân tử CH_4 .

Trả lời

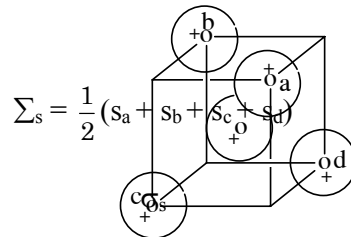
- Ở bài số **4.1** ta đã tìm được các hàm lai hoá cho phân tử CH_4 là:

$$\begin{pmatrix} \phi_a \\ \phi_b \\ \phi_c \\ \phi_d \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s \\ p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix}$$

Đây là ma trận unita, nghịch đảo của ma trận này là ma trận chuyển vị, vì vậy các orbital đối xứng hoá có thể viết như sau:

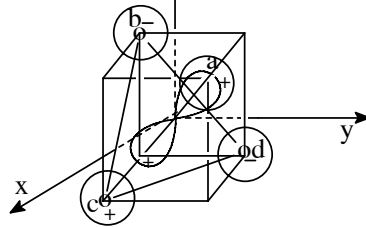
$$\begin{pmatrix} \Sigma_s \\ \Sigma_x \\ \Sigma_y \\ \Sigma_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s_a \\ s_b \\ s_c \\ s_d \end{pmatrix}$$

hay:



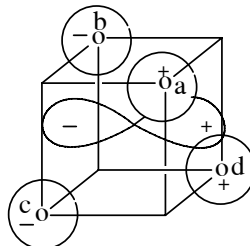
$$1s_a + 1s_b + 1s_c + 1s_d$$

$$\Sigma_x = \frac{1}{2}(s_a - s_b + s_c - s_d)$$



$$\sigma_x$$

$$1s_a + 1s_c - 1s_b - 1s_d$$

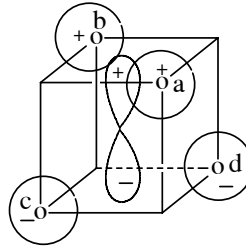


$$\Sigma_y = \frac{1}{2} (s_a - s_b - s_c + s_d)$$

σ_y

$$1s_a + 1s_d - 1s_b - 1s_c$$

$$\Sigma_z = \frac{1}{2} (s_a + s_b - s_c - s_d)$$



σ_z

$$1s_a + 1s_b - 1s_c - 1s_d$$

b) Tiếp theo, sự tổ hợp AO-2s của C với tổ hợp đối xứng hoá Σ_s sẽ cho một MO liên kết σ_s và 1 MO phản liên kết σ_s^*

$$\sigma_s = c_1 2s + c_2 \Sigma_s \quad ; \quad \sigma_s^* = c'_1 2s - c'_2 \Sigma_s$$

Một cách hoàn toàn tương tự sự tổ hợp AO-2p_x, 2p_y và 2p_z của C với tổ hợp đối xứng hoá Σ_x , Σ_y và Σ_z ta sẽ có:

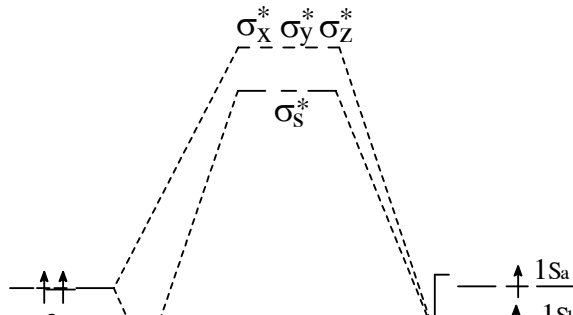
$$\sigma_x = c_3 2p_x + c_4 \Sigma_x \quad ; \quad \sigma_x^* = c'_3 2p_x - c'_4 \Sigma_x$$

$$\sigma_y = c_5 2p_y + c_6 \Sigma_y \quad ; \quad \sigma_y^* = c'_5 2p_y - c'_6 \Sigma_y$$

$$\sigma_z = c_7 2p_z + c_8 \Sigma_z \quad ; \quad \sigma_z^* = c'_7 2p_z - c'_8 \Sigma_z$$

Kết quả này được biểu diễn bằng giản đồ năng lượng MO như sau:

Các orbital	Các orbital	Các orbital
nguyên tử C	phân tử CH ₄	nguyên tử H



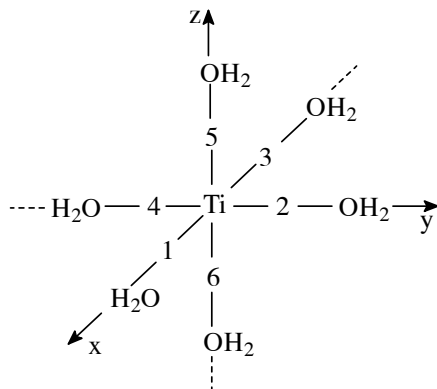
Giải độ năng lượng các MO của CH_4

4.3. Dựa vào phép đối xứng hãy viết các biểu thức đại số tương ứng cho các orbital lai hoá đối với phức bát diện $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ thuộc dạng lai hoá d^2sp^3 .

Trả lời

Từ kiến thức cấu tạo chất đại cương ta biết rằng phức $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ có cấu trúc bát diện. Ion Ti^{3+} có 6 AO là: 3 $d_{x^2-y^2}$, 3 d_{z^2} , 4s và 4p_x, 4p_y, 4p_z tham gia xen phủ với các AO-phối tử để tạo ra liên kết σ .

Theo hình vẽ này ta thử xem các AO hoá trị d, s và p của Ti^{3+} sẽ tổ hợp như thế nào và các hệ số đóng góp bằng bao nhiêu trong quá trình hình thành phức chất.



Trước tiên, các hàm lai hoá hướng theo trục z được kí hiệu là $\phi(5) = \phi(+z)$ và $\phi(6) = \phi(-z)$. Rõ ràng trong trường hợp này AO-3 d_{z^2} , 4s và 4p_z được chọn có phần đóng góp với d_{z^2} là $\frac{2}{6} = \frac{1}{3}$; với s là $\frac{1}{6}$ và với p là $\frac{1}{2}$ (dấu tùy thuộc vào các thuy của AO). Như vậy ta có thể viết:

$$\phi(5) = \phi(+z) = \frac{1}{\sqrt{3}} d_{z^2} + \frac{1}{\sqrt{6}} s + \frac{1}{\sqrt{2}} p_z$$

$$\phi(6) = \phi(-z) = \frac{1}{\sqrt{3}} d_{z^2} + \frac{1}{\sqrt{6}} s - \frac{1}{\sqrt{2}} p_z$$

Tiếp theo ta xét các orbital lai hoá d^2sp^3 hướng dọc theo trục $4p_x$; các hàm lai hoá được kí hiệu là $\phi(1) = \phi(+x)$ và $\phi(3) = \phi(-x)$. Ở đây phần đóng góp của AO-s là $\frac{1}{6}$ và AO- p_x là $\frac{1}{2}$. Phần đóng góp của các AO-d có phần phức tạp hơn chút ít. Đối với các AO- d_{z^2} đã đóng góp cho AO lai hoá $\phi(5)$ và $\phi(6)$ là $\frac{1}{3} \times 2 = \frac{2}{3}$. Phần còn lại là $\frac{1}{3}$ được chia đều cho cả 4 AO-lai hoá $\phi(1)$, $\phi(2)$, $\phi(3)$ và $\phi(4)$ nên mỗi hàm lai hoá chỉ nhận được $\frac{1}{12}$ phần đóng góp của d_{z^2} . AO- $d_{x^2-y^2}$ hướng dọc theo trục x và y nên phần đóng góp là $\frac{1}{4}$ (dấu phụ thuộc vào thùy của AO). Như vậy ta có:

$$\phi(1) = \phi(+x) = \frac{1}{\sqrt{6}} s - \frac{1}{\sqrt{12}} d_{z^2} + \frac{1}{2} d_{x^2-y^2} + \frac{1}{\sqrt{2}} p_x$$

$$\phi(3) = \phi(-x) = \frac{1}{\sqrt{6}} s - \frac{1}{\sqrt{12}} d_{z^2} + \frac{1}{2} d_{x^2-y^2} - \frac{1}{\sqrt{2}} p_x$$

$$\phi(2) = \phi(+y) = \frac{1}{\sqrt{6}} s - \frac{1}{\sqrt{12}} d_{z^2} - \frac{1}{2} d_{x^2-y^2} + \frac{1}{\sqrt{2}} p_y$$

$$\phi(4) = \phi(-y) = \frac{1}{\sqrt{6}} s - \frac{1}{\sqrt{12}} d_{z^2} - \frac{1}{2} d_{x^2-y^2} - \frac{1}{\sqrt{2}} p_y$$

$$\phi(5) = \phi(+z) = \frac{1}{\sqrt{6}} s + \frac{1}{\sqrt{3}} d_{z^2} + \frac{1}{\sqrt{2}} p_z$$

$$\phi(6) = \phi(-z) = \frac{1}{\sqrt{6}} s + \frac{1}{\sqrt{3}} d_{z^2} - \frac{1}{\sqrt{2}} p_z$$

Các AO-lai hoá này cũng có thể được biểu diễn dưới dạng ma trận đại số sau:

$$\begin{pmatrix} \phi(x) \\ \phi(-x) \\ \phi(y) \\ \phi(-y) \\ \phi(z) \\ \phi(-z) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{12}} & \frac{1}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{12}} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{12}} & -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{12}} & -\frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s \\ d_{z^2} \\ d_{x^2-y^2} \\ \phi_x \\ \phi_y \\ \phi_z \end{pmatrix}$$

4.4. Khảo sát phân tử phức $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ người ta biết nó có cấu trúc bát diện, ion Ti^{3+} có các lai hoá dạng d^2sp^3 . Căn cứ vào các hàm lai hoá đã xác định ở bài số **4.3** hãy:

- Biểu diễn các orbital đối xứng hoá bằng hình vẽ và bằng biểu thức toán học.
- Từ kết quả thu được ở câu a) thiết lập giản đồ MO cho phân tử phức nói trên.

Trả lời

Sử dụng các hàm lai hoá đã xác định được ở bài số **4.3**

$$\begin{pmatrix} \phi(x) \\ \phi(-x) \\ \phi(y) \\ \phi(-y) \\ \phi(z) \\ \phi(-z) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{12}} & \frac{1}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{12}} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{12}} & -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{12}} & -\frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s \\ d_{z^2} \\ d_{x^2-y^2} \\ \phi_x \\ \phi_y \\ \phi_z \end{pmatrix}$$

ta nhận thấy đây là ma trận vuông và là ma trận unita. Khi nghịch đảo ma trận này sẽ cho ta ma trận chuyển vị tương ứng. Vậy ta có các orbital đối xứng hoá sau:

$$\begin{pmatrix} \Sigma_s \\ \Sigma_{z^2} \\ \Sigma_{x^2-y^2} \\ \Sigma_x \\ \Sigma_y \\ \Sigma_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} \\ -\frac{1}{\sqrt{12}} & -\frac{1}{\sqrt{12}} & -\frac{1}{\sqrt{12}} & -\frac{1}{\sqrt{12}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma(x) \\ \sigma(-x) \\ \sigma(y) \\ \sigma(-y) \\ \sigma(z) \\ \sigma(-z) \end{pmatrix}$$

Ở đây $\sigma(x)$, $\sigma(-x)$... là các AO của phối tử H_2O chiếm giữ tại các đỉnh của bát diện theo chiều của trục tọa độ đã quy định.

Ta có thể rút ra từ ma trận nghịch đảo thành các orbital đối xứng hoá như sau:

$$\Sigma_s = \frac{1}{\sqrt{6}} [\sigma(x) + \sigma(-x) + \sigma(y) + \sigma(-y) + \sigma(z) + \sigma(-z)]$$

$$\Sigma_{z^2} = \frac{1}{2\sqrt{3}} [-\sigma(x) - \sigma(-x) - \sigma(y) - \sigma(-y) + 2\sigma(z) + 2\sigma(-z)]$$

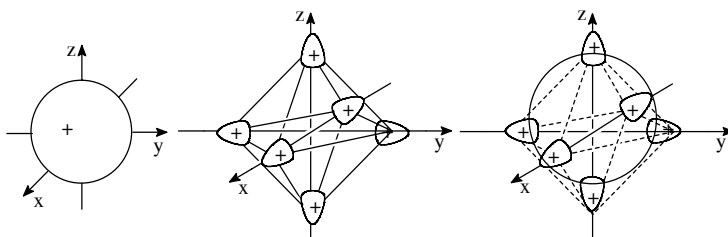
$$\Sigma_{x^2-y^2} = \frac{1}{2} [\sigma(x) + \sigma(-x) - \sigma(y) - \sigma(-y)]$$

$$\Sigma_{p_x} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\sigma(x) - \sigma(-x)]$$

$$\Sigma_{p_y} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\sigma(y) - \sigma(-y)]$$

$$\Sigma_{p_z} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\sigma(z) - \sigma(-z)]$$

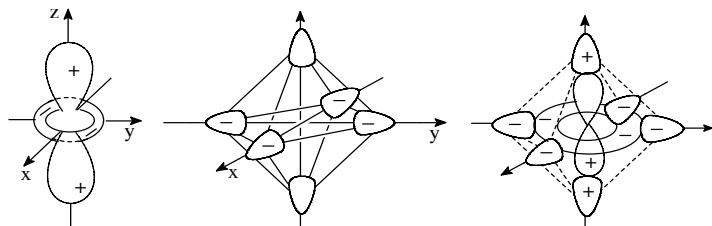
Để dễ dàng nhận biết sự hình thành liên kết phối tử trong phức khảo sát ta tiến hành tổ hợp giữa AO của ion nguyên tử trung tâm Ti^{3+} và AO-đối xứng hoá thông qua hình vẽ như sau:



σ

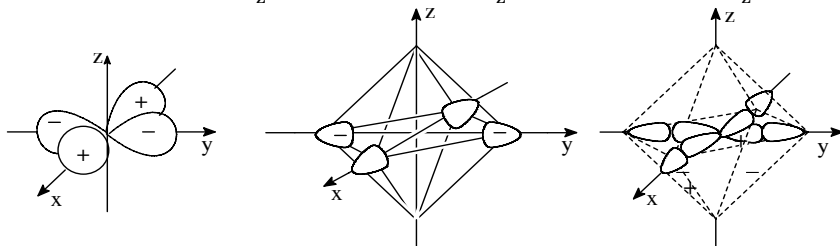
$$c_1 s + c_2 \Sigma_s = \sigma_s \text{ hay } \psi (A_{1g})$$

$$c'_1 s - c'_2 \Sigma_s = \sigma_s^* \text{ hay } \psi^* (A_{1g})$$

 σ

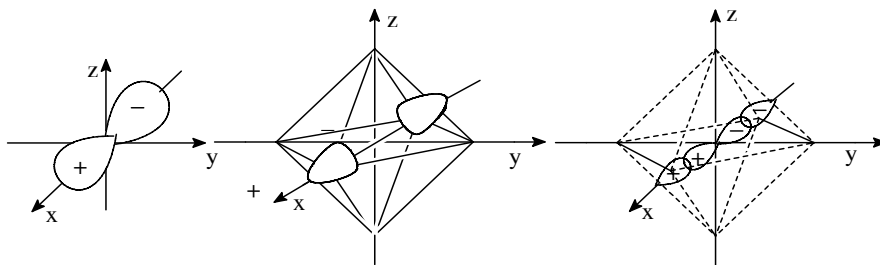
$$c_3 d_{z^2} + c_4 \Sigma_{z^2} = \sigma_{z^2} \text{ hay } \psi (E_g)$$

$$c'_3 d_{z^2} - c'_4 \Sigma_{z^2} = \sigma_{z^2}^* = \psi^* (E_g)$$

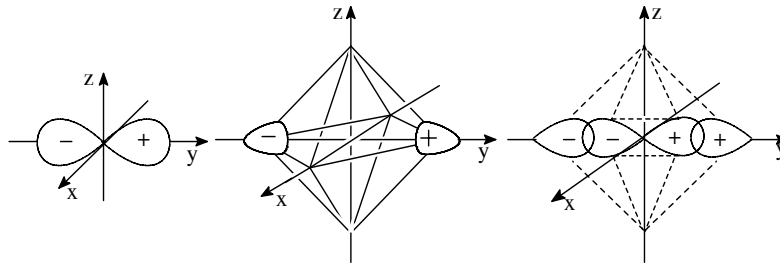
 $\sigma_{x^2-y^2}$

$$c_5 d_{x^2-y^2} + c_6 \Sigma_{x^2-y^2} = \sigma_{x^2-y^2} \text{ hay } \psi (E_g)$$

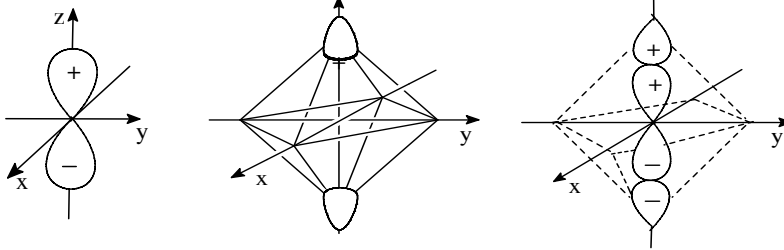
$$c'_5 d_{x^2-y^2} - c'_6 \Sigma_{x^2-y^2} = \sigma_{x^2-y^2}^* = \psi^* (E_g)$$



$$\begin{aligned}
 c_7 p_x + c_8 \Sigma_x &= \sigma_x \text{ hay } \psi(T_{1u}) \\
 c'_7 p_x - c'_8 \Sigma_x &= \sigma_x^* = \psi^*(T_{1u})
 \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
 c_9 p_y + c_{10} \Sigma_y &= \sigma_y \text{ hay } \psi(T_{1u}) \\
 c'_9 p_x - c'_{10} \Sigma_y &= \sigma_y^* = \psi^*(T_{1u})
 \end{aligned}$$

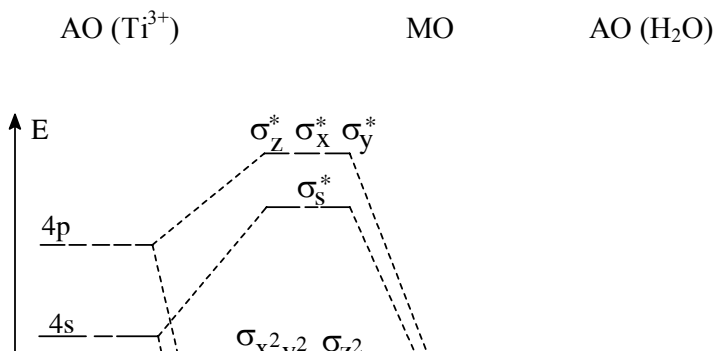


$$\begin{aligned}
 c_{11} p_z + c_{12} \Sigma_z &= \sigma_z \text{ hay } \psi(T_{1u}) \\
 c'_{11} p_z - c'_{12} \Sigma_z &= \sigma_z^* = \psi^*(T_{1u})
 \end{aligned}$$

Các AO- d_{xy} , d_{yz} và d_{zx} của ion trung tâm Ti^{3+} không tham gia tổ hợp với các AO phối tử của H_2O (chúng chỉ có thể hình thành liên kết π) nên các AO-d này gọi là các MO không liên kết được kí hiệu là n_x , n_y và n_z .

Các kí hiệu $\psi(A_{1g})$, $\psi(E_g)$... là chỉ biểu diễn bất khả quy (BDBKQ) thuộc nhóm O_h .

b) Từ những phân tích, biểu diễn bằng hình vẽ và các biểu thức toán học trên đây cho quá trình tổ hợp giữa AO của ion trung tâm tạo phức với các orbital đối xứng hoá, chúng ta có thể thiết lập giản đồ năng lượng các MO cho phức $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ như sau:

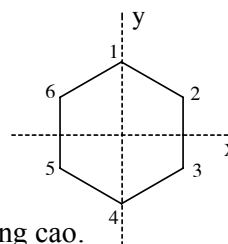


Giải đồ MO của phức $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

4.5. Dựa vào tính đối xứng của phân tử benzen, hãy sử dụng phương pháp HMO để:

a) Tính các mức năng lượng electron π trong phân tử.

b) Xác định các hàm sóng MO(π) tương ứng.



Trả lời

Phân tử benzen có cấu trúc như một lục lăng đều nên có tính đối xứng cao.

Gọi S_x và S_y là tính đối xứng;

A_x và A_y là tính phản đối xứng theo các trục tương ứng

Theo hình vẽ bên ta nhận thấy:

$$\begin{aligned} \text{Đối với } S_x: c_1 = c_4 & \quad c_2 = c_3 & \quad c_5 = c_6 \\ A_x: c_1 = -c_4 & \quad c_2 = -c_3 & \quad c_5 = -c_6 & \quad (1) \\ S_y: c_1 & \quad c_2 = c_6 & \quad c_3 = c_5 & \quad c_4 \\ A_y: c_1 = -c_1 = 0 & \quad c_2 = -c_6 & \quad c_3 = -c_5 & \quad c_4 = -c_4 = 0 \end{aligned}$$

Theo phương pháp HMO đối với phân tử benzen có 6 electron π giải toả đều trên toàn khung, ta viết:

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + c_4\phi_4 + c_5\phi_5 + c_6\phi_6$$

Áp dụng phương pháp biến phân dẫn đến hệ phương trình:

$$\begin{aligned} xc_1 + c_2 \dots \dots \dots c_6 & = 0 \\ c_1 + xc_2 + c_3 \dots \dots \dots & = 0 \\ \dots c_2 + xc_3 + c_4 \dots \dots \dots & = 0 \end{aligned} \quad (2)$$

$$\dots\dots c_3 + xc_4 + c_5\dots\dots = 0$$

$$\dots\dots c_4 + xc_5 + c_6\dots\dots = 0$$

$$c_1\dots\dots c_5 + xc_6\dots\dots = 0$$

Để tìm nghiệm của phương trình ta có định thức bậc 6.

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (3)$$

Việc giải định thức bậc cao, về nguyên tắc, có thể giải được nhưng gặp nhiều khó khăn và mất nhiều thời gian. Khắc phục điều này người ta thường sử dụng tính đối xứng của phân tử để giảm bậc định thức.

Đối với phân tử benzen ta xét các tổ hợp đối xứng sau:

$$* \text{ Tổ hợp } S_x S_y \text{ ta có: } c_1 = c_4; \quad c_2 = c_3 = c_5 = c_6 \quad (4)$$

Từ (4) khi thay vào (2) sẽ có:

$$xc_1 + 2c_2 = 0 \quad (5)$$

$$c_1 + (x + 1)c_2 = 0$$

$$\text{Từ (5) ta có: } \begin{vmatrix} x & 2 \\ 1 & x+1 \end{vmatrix} = x^2 + x - 2 = 0 \quad (6)$$

Giải (6) ta thu được: $x = -2$ và $x = 1$

$$\text{Với } x_1 = -2 \rightarrow E_1 = \alpha + 2\beta \quad (7)$$

Để tìm hàm ψ ta thay $x = -2$ vào (5) sẽ dẫn đến:

$$-2c_1 + 2c_2 = 0 \rightarrow c_1 = c_2 \quad (8)$$

Như vậy kết hợp (4) và (8) ta có:

$$c_1 = c_2 = c_3 = c_4 = c_5 = c_6 \quad (9)$$

Cuối cùng hàm ψ là:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6) \quad (10)$$

$$\text{Với } x_5 = 1 \rightarrow E_5 = \alpha - \beta \quad (11)$$

Thế $x = 1$ vào phương trình (5) sẽ có:

$$c_1 + 2c_2 = 0 \rightarrow c_2 = -\frac{1}{2}c_1 \quad (12)$$

Kết hợp (4) và (12) ta sẽ có:

$$-\frac{1}{2}c_1 = c_2 = c_3 = -\frac{1}{2}c_4 = c_5 = c_6 \quad (13)$$

Sử dụng điều kiện chuẩn hoá:

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 + c_5^2 + c_6^2 = 1 \quad (14)$$

Cuối cùng ta có: $c_2 = \frac{1}{\sqrt{12}}$

Vậy hàm sóng là:

$$\psi = c_2(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + 2\phi_4 - \phi_5 - \phi_6)$$

$$\text{hay } \psi = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + 2\phi_4 - \phi_5 - \phi_6) \quad (15)$$

* Tổ hợp $S_x A_y$

$$\text{Từ (1) ta rút ra: } c_2 = -c_6 = -c_5 = c_3 \quad (16)$$

Thế giá trị c ở (16) và (2) sẽ cho ta biểu thức:

$$xc_2 + c_3 = 0 \quad (17)$$

$$\text{hay } x + 1 = 0 \rightarrow x = -1$$

Với $x_3 = -1$ ta có: $E_2 = \alpha + \beta$

$$\text{Từ (1) ta có: } c_1 = c_4; \quad c_2 = c_3; \quad c_5 = c_6 \quad (18)$$

$$c_2 = c_6 \quad \text{và} \quad c_3 = c_5$$

Trong trường hợp này ($S_x A_y$) $c_3 = c_4 = 0$. Vậy ta viết:

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 + c_5^2 + c_6^2 = 1$$

$$\text{hay } 2c_2^2 + 2c_3^2 = 1$$

$$4c_2^2 = 1$$

$$c_2 = \frac{1}{2} \quad (19)$$

$$\text{Do vậy } \psi_3 = \frac{1}{2}(\phi_2 + \phi_3 - \phi_5 - \phi_6) \quad (20)$$

Bằng cách hoàn toàn tương tự ta lần lượt xét các tổ hợp

$$A_x A_y: \quad A_x: c_2 = -c_3; c_1 = -c_4; c_6 = -c_5$$

$$A_y: c_1 = -c_4 = 0; \quad c_2 = -c_6; c_3 = -c_5$$

$$\text{Kết hợp lại ta có: } c_2 = -c_3 = c_5 = -c_6 \quad (21)$$

Thay các giá trị ở (21) vào (2) ta sẽ có:

$$xc_2 = -c_3 = 0 \text{ hay}$$

$$x - 1 = 0 \longrightarrow x = 1$$

Với $x_4 = 1$ ta có $E_4 = \alpha - \beta$

Sử dụng điều kiện chuẩn hoá ta dễ dàng tìm được:

$$\psi_4 = \frac{1}{2}(\phi_2 - \phi_3 + \phi_5 - \phi_6) \quad (22)$$

$$A_x S_y: \quad A_x: c_2 = -c_3; c_1 = -c_4; c_6 = -c_5$$

$$S_y: c_2 = c_6; c_3 = c_5$$

$$\text{Kết hợp lại ta có: } c_2 = -c_4; c_2 = -c_3 = -c_5 = c_6 \quad (23)$$

Thay các giá trị ở (23) vào (2) ta sẽ có:

$$xc_1 + 2c_2 = 0 \quad (24)$$

$$c_1 + (x - 1)c_2 = 0$$

$$\begin{vmatrix} x & 2 \\ 1 & x-1 \end{vmatrix} = x^2 - x - 2 = 0$$

Giải (25) ta được: $x = 2$ và $x = -1$

Bằng cách tương tự ta cũng tìm được:

$$E_6 = \alpha - 2\beta \quad \psi_6 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6) \quad (26)$$

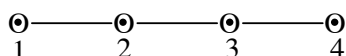
$$E_2 = \alpha + \beta \quad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - 2\phi_4 - \phi_5 + \phi_6) \quad (27)$$

4.6. Dựa vào lí thuyết nhóm hãy xác định các giá trị năng lượng và hàm sóng đối với phân tử butadien ở trạng thái cơ bản.

Trả lời

Phân tử butadien thuộc nhóm điểm đối xứng C_{2h} nhưng để đơn giản phép tính và dựa vào tính đối xứng cao của phân tử, ta có thể dùng nhóm điểm C_2 .

Khung phân tử butadien được biểu diễn như sau:



Bảng đặc biểu của nhóm:

C_2	ε	C_2
Γ_A, A	1	1
Γ_B, B	1	-1

Ta lần lượt tác dụng các phép đối xứng lên hàm orbital nguyên tử

$$\hat{\varepsilon} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \end{pmatrix}$$

$$\chi(\varepsilon) = 4$$

$$\hat{c}_2 \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi_4 \\ \phi_3 \\ \phi_2 \\ \phi_1 \end{pmatrix}$$

$$\chi(c_2) = 0$$

Tổng quát, ta có thể lập thành bảng sau đây:

	$\hat{\varepsilon} \psi$	$\hat{c}_2 \psi$
ϕ_1	ϕ_1	ϕ_4
ϕ_2	ϕ_2	ϕ_3
ϕ_3	ϕ_3	ϕ_2

ϕ_4	ϕ_4	ϕ_1
$\chi(R)$	4	0

Dựa vào công thức đã cho, chúng ta có thể xác định được thành phần của biểu diễn khả quy hay số lần biểu diễn bất khả quy tham gia vào biểu diễn khả quy.

$$a_A = \frac{1}{2}(4.1.1 + 0.1.1) = 2$$

$$a_B = \frac{1}{2}(4.1.1 + 0.(-1).1) = 2$$

Như vậy, biểu diễn khả quy gồm các biểu diễn bất khả quy.

$$\chi_{(R)} = 2\chi_A + 2\chi_B$$

Để xác định các obitan đối xứng với mỗi một biểu diễn bất khả quy, chúng ta cũng sử dụng công thức tổng quát:

$$\Gamma_A: \hat{e}\phi_1\chi_A(\varepsilon) + \hat{c}_2\phi_1\chi_A(c_2) = \phi_1 + \phi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_4) = \Phi_1$$

$$\hat{e}\phi_2\chi_A(\varepsilon) + \hat{c}_2\phi_2\chi_A(c_2) = \phi_2 + \phi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 + \phi_3) = \Phi_2$$

$$\Gamma_B: \hat{e}\phi_1\chi_B(\varepsilon) + \hat{c}_2\phi_1\chi_B(c_2) = \phi_1 + \phi_4(-1)$$

$$= \phi_1 - \phi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_4) = \Phi_3$$

$$\hat{e}\phi_2\chi_B(\varepsilon) + \hat{c}_2\phi_2\chi_B(c_2) = \phi_2 + \phi_3(-1)$$

$$= \phi_2 - \phi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_3) = \Phi_4$$

Như vậy, ta đã tìm được 4 obitan trung gian đối xứng. Nó là tổ hợp tuyến tính của các obitan nguyên tử như sau:

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_4)$$

$$\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 + \phi_3)$$

$$\Phi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_4)$$

$$\Phi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_3)$$

Lập và giải định thức cho từng biểu diễn bất khả quy.

Ta biết được các hàm sóng đối xứng trung gian rất dễ dàng xác định được các nguyên tố của ma trận tương ứng $D(\Gamma_A)$ & $D(\Gamma_B)$.

Trong trường hợp bài toán của chúng ta định thức định tìm sẽ có dạng:

$$\begin{vmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} & H_{14} \\ H_{21} & H_{22} & H_{23} & H_{24} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} & H_{34} \\ H_{41} & H_{42} & H_{43} & H_{44} \end{vmatrix}$$

ở đây:

$$\begin{aligned} H_{11} &= \int \Phi_1 \hat{H} \Phi_1 d\tau = \frac{1}{2} \int (\phi_1 + \phi_4) \hat{H} (\phi_1 + \phi_4) d\tau \\ &= \frac{1}{2} \int \phi_1 \hat{H} \phi_1 d\tau + \frac{1}{2} \int \phi_1 \hat{H} \phi_4 d\tau + \frac{1}{2} \int \phi_4 \hat{H} \phi_1 d\tau + \frac{1}{2} \int \phi_4 \hat{H} \phi_4 d\tau = \alpha \\ H_{12} &= H_{21} = \frac{1}{2} \int (\phi_1 + \phi_4) \hat{H} (\phi_2 + \phi_3) d\tau \\ &= \frac{1}{2} \int \phi_1 \hat{H} \phi_2 d\tau + \frac{1}{2} \int \phi_1 \hat{H} \phi_3 d\tau + \frac{1}{2} \int \phi_4 \hat{H} \phi_2 d\tau + \frac{1}{2} \int \phi_4 \hat{H} \phi_3 d\tau = \beta \end{aligned}$$

Cũng bằng cách tương tự các giá trị khác sẽ là:

$$\begin{aligned} H_{13} &= H_{31} = 0 \\ H_{14} &= H_{41} = 0 \\ H_{22} &= \alpha + \beta & H_{33} &= \alpha \\ H_{32} &= H_{23} = 0 & H_{34} &= H_{43} = \beta \\ H_{24} &= H_{42} = 0 & H_{44} &= \alpha - \beta \end{aligned}$$

Thay các giá trị tìm được vào định thức ở trên ta có:

$$\begin{vmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha + \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - \beta \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x + 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x - 1 \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{array}{cccc} 0 & 0 & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - \beta \end{array} \quad \begin{array}{cccc} 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x - 1 \end{array}$$

Với $x = \frac{\alpha}{\beta}$

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x+1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x-1 \end{vmatrix} = 0$$

hay $x^2 + x - 1 = 0$

$$x^2 - x - 1 = 0$$

Giải hệ phương trình này sẽ dẫn tới kết quả sau:

$$x_{1,2} = \frac{-1 \pm \sqrt{5}}{2} \quad \begin{cases} x_1 = -1,618 \\ x_2 = 0,618 \end{cases}$$

$$x_{3,4} = \frac{1 \pm \sqrt{5}}{2} \quad \begin{cases} x_3 = 1,618 \\ x_4 = -0,618 \end{cases}$$

Tiếp theo chúng ta phải tìm các hàm sóng obitan phân tử và năng lượng của hệ đó.

Để tìm điều này, trước tiên phải tìm các hệ số của các tổ hợp tuyến tính.

Quả vậy, các hệ số có thể tính được nhờ các bổ sung đại số của định thức phải xét.

$$c_r = (-1)^{r+1} \frac{A_r}{\sqrt{\sum A_r^2}}$$

A_r - bổ sung đại số.

Trong trường hợp đối với butadien, các bổ sung đại số là:

$$A_1 = \begin{vmatrix} x+1 & 0 & 0 \\ 0 & x & 1 \\ 0 & 1 & x-1 \end{vmatrix} = x^3 - 2x - 1$$

$$A_2 = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & x & 1 \\ 0 & 1 & x-1 \end{vmatrix} = x^2 - x - 1$$

$$A_3 = \begin{vmatrix} 1 & x+1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & x-1 \end{vmatrix} = 0$$

$$A_4 = \begin{vmatrix} 1 & x+1 & 0 \\ 0 & 0 & x \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = 0$$

Theo kết quả thì chỉ có A_1 và A_2 là tồn tại những giá trị cần xét.

a)

	A_r	A_r^2	c_r
r	$(x_1 = -1,618)$		
1	$A_1 = -2$	4	$c_1 = 0,525$
2	$A_2 = -3,238$	10,5	$c_2 = 0,851$

$$\sqrt{\sum A_r^2} = \sqrt{14,5} = 3,807$$

$$\psi_1 = c_1\Phi_1 + c_2\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot 0,525(\phi_1 + \phi_4) + \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot 0,851(\phi_2 + \phi_3)$$

$$= 0,372\phi_1 + 0,602\phi_2 + 0,602\phi_3 + 0,372\phi_4$$

$$\psi_2 = c_2\Phi_3 + c_1\Phi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot 0,851(\phi_1 - \phi_4) + \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot 0,525(\phi_2 - \phi_3)$$

$$= 0,602\phi_1 + 0,372\phi_2 - 0,372\phi_3 - 0,602\phi_4$$

b)

	A_r	A_r^2	c_r
R	$(x_2 = -1,618)$		
1	$A_1 = -2$	4	$c_1 = 0,851$
2	$A_2 = -1,235$	1,525	$c_2 = -0,525$

$$\sqrt{\sum A_r^2} = \sqrt{5,525} = 2,350$$

$$\psi_3 = c_1\Phi_1 + c_2\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot 0,851(\phi_1 + \phi_4) + \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot (-0,525)(\phi_2 + \phi_3)$$

$$= 0,602\phi_1 - 0,372\phi_2 - 0,372\phi_3 + 0,602\phi_4$$

$$\psi_4 = c_2\Phi_3 + c_1\Phi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot 0,525(\phi_1 - \phi_4) + \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot (-0,851)(\phi_2 - \phi_3)$$

$$= 0,372\phi_1 - 0,602\phi_2 + 0,602\phi_3 - 0,372\phi_4$$

Kết quả thu được 4 hàm obitan phân tử:

$$\psi_1 = 0,372\phi_1 + 0,602\phi_2 + 0,602\phi_3 + 0,372\phi_4$$

$$\psi_2 = 0,602\phi_1 + 0,372\phi_2 - 0,372\phi_3 - 0,602\phi_4$$

$$\psi_3 = 0,602\phi_1 - 0,372\phi_2 - 0,372\phi_3 + 0,602\phi_4$$

$$\psi_4 = 0,372\phi_1 - 0,602\phi_2 + 0,602\phi_3 - 0,372\phi_4$$

Để tính năng lượng của hệ ta có thể sử dụng biểu thức sau:

$$E_1 = \sum_{r=1}^m c_{ir}^2 \alpha_r + 2 \sum_{i < j} c_{ir} c_{js} \beta_{rs}$$

Đối với butadien: $\alpha_r = \alpha$; $\beta_{ir} = \beta$; $m = 4$. Vậy:

$$\begin{aligned} E_1 &= (c_{11}^2 + c_{12}^2 + c_{13}^2 + c_{14}^2)\alpha + 2(c_{11}c_{12} + c_{12}c_{13} + c_{13}c_{14})\beta \\ &= \alpha + 2(0,224 + 0,362 + 0,224)\beta = \alpha + 1,620\beta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_2 &= (c_{21}^2 + c_{22}^2 + c_{23}^2 + c_{24}^2)\alpha + 2(c_{21}c_{22} + c_{22}c_{23} + c_{23}c_{24})\beta \\ &= \alpha + 2(0,224 - 0,138 + 0,224)\beta = \alpha + 0,620\beta \end{aligned}$$

$$E_3 = (c_{31}^2 + c_{32}^2 + c_{33}^2 + c_{34}^2)\alpha + 2(c_{31}c_{32} + c_{32}c_{33} + c_{33}c_{34})\beta = \alpha - 0,620\beta$$

$$E_4 = (c_{41}^2 + c_{42}^2 + c_{43}^2 + c_{44}^2)\alpha + 2(c_{41}c_{42} + c_{42}c_{43} + c_{43}c_{44})\beta = \alpha - 1,620\beta$$

Kết quả là: $E_1 = \alpha + 1,620\beta$

$$E_2 = \alpha + 0,620\beta$$

$$E_3 = \alpha - 0,620\beta$$

$$E_4 = \alpha - 1,620\beta$$

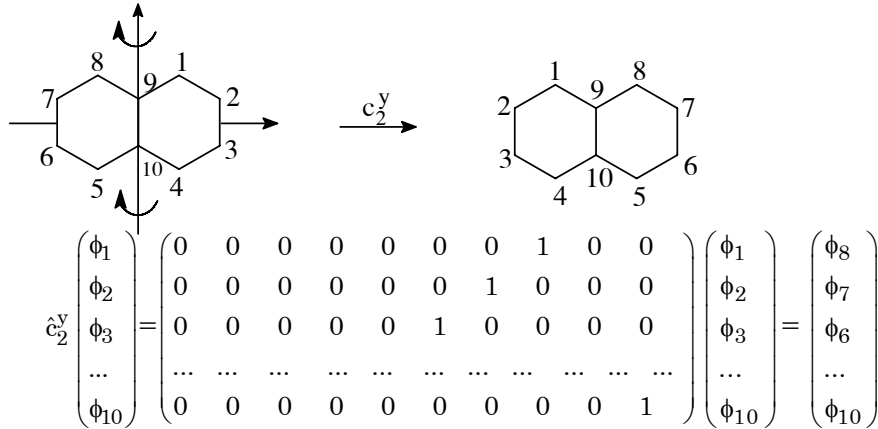
Cũng lí luận tương tự các kết quả thu được đối với cách tính phương pháp MO-LCAO của Hückel, chúng ta cũng thu được năng lượng toàn phần của hệ là:

$$W = 2(E_1 + E_2) = 4\alpha + 4,48\beta$$

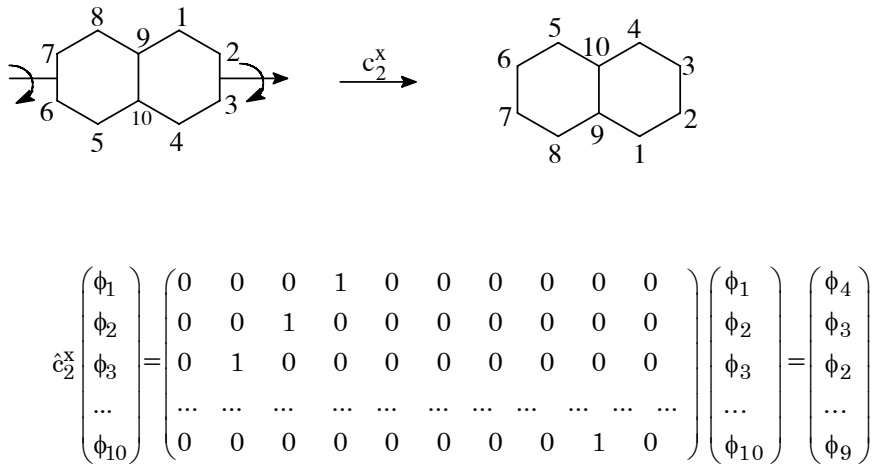
Phân tử butadien đã được tường minh theo lí thuyết nhóm. Cái lợi của việc áp dụng lí thuyết nhóm là nhờ tính đối xứng mà ta có thể hạ bậc của định thức.

4.7. Cho phân tử naphthalen ở trạng thái cơ bản với 10 electron π , hãy sử dụng phương pháp lí thuyết nhóm để khảo sát phân tử này và:

– Phép đối xứng quanh trục c_2^y



– Phép đối xứng quanh trục c_2^x



Sau khi đã viết được các phép tác dụng của đối xứng, ta có thể lập thành 1 bảng tổng quát:

	$\hat{E}\psi$	\hat{c}_2^z	\hat{c}_2^y	\hat{c}_2^x
ϕ_1	ϕ_1	ϕ_5	ϕ_8	ϕ_4
ϕ_2	ϕ_2	ϕ_6	ϕ_7	ϕ_3
ϕ_3	ϕ_3	ϕ_7	ϕ_6	ϕ_2
ϕ_4	ϕ_4	ϕ_8	ϕ_5	ϕ_1
ϕ_5	ϕ_5	ϕ_1	ϕ_4	ϕ_8
ϕ_6	ϕ_6	ϕ_2	ϕ_3	ϕ_7
ϕ_7	ϕ_7	ϕ_3	ϕ_2	ϕ_6

ϕ_8	ϕ_8	ϕ_4	ϕ_1	ϕ_5
ϕ_9	ϕ_9	ϕ_{10}	ϕ_9	ϕ_{10}
ϕ_{10}	ϕ_{10}	ϕ_9	ϕ_{10}	ϕ_9

$$\chi(R) \quad 10 \quad 0 \quad 2 \quad 0$$

Áp dụng công thức: $a_j = \frac{1}{g} \sum \chi(R) \chi_j(R)$

Ta có thể tính được số lần biểu diễn bất khả quy tham gia vào biểu diễn khả quy như sau:

$$a_{\Gamma_1} = \frac{1}{4} (10 \cdot 1 + 0 \cdot 1 + 2 \cdot 1 + 0 \cdot 1) = 3$$

$$a_{\Gamma_2} = \frac{1}{4} (10 \cdot 1 + 0 \cdot 1 + 2 \cdot (-1) + 0 \cdot (-1)) = 2$$

$$a_{\Gamma_3} = \frac{1}{4} (10 \cdot 1 + 0 \cdot (-1) + 2 \cdot 1 + 0 \cdot (-1)) = 3$$

$$a_{\Gamma_4} = \frac{1}{4} (10 \cdot 1 + 0 \cdot (-1) + 2 \cdot (-1) + 0 \cdot 1) = 2$$

Như thế đối với phân tử naphthalen chúng ta đã tìm được biểu diễn khả quy gồm các biểu diễn bất khả quy như sau:

$$\chi(R) = 3\chi_{\Gamma_1} + 2\chi_{\Gamma_2} + 3\chi_{\Gamma_3} + 2\chi_{\Gamma_4}$$

Để xác định các hàm obitan đối xứng với mỗi một biểu diễn bất khả quy chúng ta áp dụng công thức sau:

$$\Phi = \sum \chi_j(R) R_j \phi$$

$$\Gamma_1 = \hat{E} \phi_1 \chi_{\Gamma_1}(E) + \hat{c}_2^z \phi_1 \chi_{\Gamma_1}(c_2^z) + \hat{c}_2^y \phi_1 \chi_{\Gamma_1}(c_2^y) + \hat{c}_2^x \phi_1 \chi_{\Gamma_1}(c_2^x)$$

$$\Phi_1 = \phi_1 + \phi_5 + \phi_8 + \phi_4$$

Sau khi đã chuẩn hoá hàm sóng ta có:

$$\psi_1 = \frac{c_1}{2} (\phi_1 + \phi_5 + \phi_8 + \phi_4) + \frac{c_2}{2} (\phi_2 + \phi_3 + \phi_6 + \phi_7) + \frac{c_3}{2} (\phi_9 + \phi_{10})$$

Bằng cách tương tự, ta cũng tính được $\psi_2, \psi_3 \dots$ (xem bảng tổng hợp)

Như vậy, do tính đối xứng cao của phân tử naphthalen, người ta có thể hạ từ định thức bậc 10 xuống hai định thức bậc 3 và hai định thức bậc 2 sau đây:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & \sqrt{2} \\ 1 & x+1 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & x+1 \end{vmatrix}; \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x+1 \end{vmatrix}; \begin{vmatrix} x & 1 & \sqrt{2} \\ 1 & x-1 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & x-1 \end{vmatrix}; \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x-1 \end{vmatrix}$$

Như vậy, việc giải các định thức bậc thấp này dễ dàng hơn nhiều so với định thức bậc 10. Các kết quả thu được của E_i và ψ_i được ghi ở bảng tổng hợp sau:

Bảng tổng hợp các giá trị E_i và ψ_i cho phân tử naphthalen

E_i	ψ_i
$E_1 = \alpha + 2,3028\beta$	$\psi_1 = 0,3006(\phi_1 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_8) + 0,2307(\phi_2 + \phi_3 + \phi_6 + \phi_7) + 0,4616(\phi_9 + \phi_{10})$
$E_2 = \alpha + 1,618\beta$	$\psi_2 = 0,2629(\phi_1 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_8) + 0,4253(\phi_2 + \phi_3 + \phi_6 + \phi_7)$
$E_3 = \alpha + 1,3028\beta$	$\psi_3 = 0,3996(\phi_1 - \phi_4 - \phi_5 + \phi_8) + 0,1735(\phi_2 - \phi_3 - \phi_6 + \phi_7) + 0,347(\phi_9 - \phi_{10})$
$E_4 = \alpha + \beta$	$\psi_4 = 0,4082(\phi_2 + \phi_3 + \phi_6 + \phi_7) - 0,4082(\phi_9 + \phi_{10})$
$E_5 = \alpha + 0,618\beta$	$\psi_5 = 0,4253(\phi_1 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_8) + 0,2629(\phi_2 + \phi_3 - \phi_6 - \phi_7)$
$E_6 = \alpha - 0,618\beta$	$\psi_6 = 0,4253(\phi_1 + \phi_4 - \phi_5 - \phi_8) - 0,2629(\phi_2 + \phi_3 - \phi_6 - \phi_7)$
$E_7 = \alpha - \beta$	$\psi_7 = 0,4082(\phi_2 - \phi_3 - \phi_6 + \phi_7) - 0,4082(\phi_9 - \phi_{10})$
$E_8 = \alpha - 1,3028\beta$	$\psi_8 = 0,3996(\phi_1 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_8) - 0,1735(\phi_2 + \phi_3 + \phi_6 + \phi_7)$
$E_9 = \alpha - 1,618\beta$	$\psi_9 = 0,2629(\phi_1 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_8) - 0,4253(\phi_2 - \phi_3 + \phi_6 - \phi_7)$
$E_{10} = \alpha - 2,3028\beta$	$\psi_{10} = 0,3006(\phi_1 - \phi_4 - \phi_5 + \phi_8) - 0,2307(\phi_2 - \phi_3 - \phi_6 + \phi_7) - 0,4616(\phi_9 - \phi_{10})$

Từ các bài tập đã nêu ở trên, chúng ta nhận thấy rằng nhờ tính đối xứng cao của phân tử mà người ta có thể đơn giản hoá bài toán theo phương pháp MO. Ngày nay, trong việc nghiên cứu phức chất, người ta cũng sử dụng tính đối xứng để xác định các giá trị tương ứng.

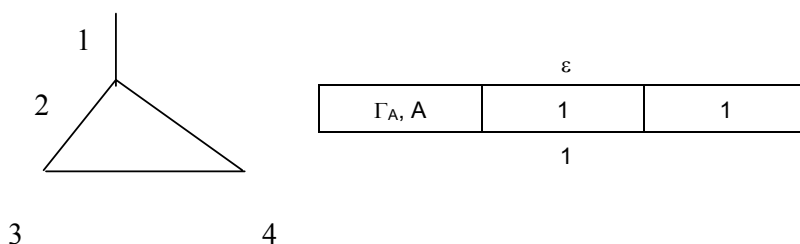
4.8. Cho phân tử metylenxyclopropen ứng với nhóm đối xứng C_2 .

a) Tìm các ma trận tương ứng khi thực hiện các phép đối xứng của các nhóm điểm lên các AO.

b) Xác định số lần biểu diễn khả quy tham gia vào biểu diễn bất khả quy.

Trả lời

Phân tử metylenxyclopropen được biểu diễn như sau:



a) Khi thực hiện các phép đối xứng tương ứng ta được:

$$\hat{\epsilon}_1 \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \end{pmatrix}$$

$$\hat{\epsilon}_2 \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_4 \\ \phi_3 \end{pmatrix}$$

Khi kết quả này có thể được biểu diễn trong bảng sau đây:

	$\hat{\epsilon}\Psi$	$\hat{\epsilon}_2\Psi$
ϕ_1	ϕ_1	ϕ_1
ϕ_2	ϕ_2	ϕ_2
ϕ_3	ϕ_3	ϕ_4
ϕ_4	ϕ_4	ϕ_3
$\chi(\mathbf{R})$	4	2

b) Để thiết lập số lần biểu diễn khả quy tham gia vào các biểu diễn bất khả quy ta áp dụng công thức:

$$a_j = \frac{1}{g} \sum \chi_j(\mathbf{R}) \chi(\mathbf{R})$$

Trong trường hợp đối với phân tử khảo cứu ta xác định giá trị a_j lần lượt như sau:

$$a_A = \frac{1}{2} (4 \cdot 1 + 2 \cdot 1) = 3$$

$$a_B = \frac{1}{2} (4 \cdot 1 - 2 \cdot 1) = 1$$

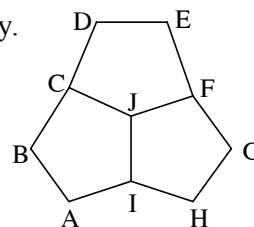
Như vậy, đối với phân tử metylenxyclopropen biểu diễn khả quy bao gồm các biểu diễn bất khả quy là:

$$\chi(\mathbf{R}) = 3\chi(\mathbf{A}) + \chi(\mathbf{B})$$

4.9. Cho sơ đồ khung phân tử axepentylen có nhóm điểm đối xứng là C_{3v} . Hãy:

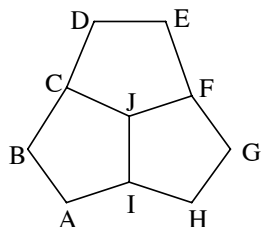
a) Thực hiện các phép đối xứng của nhóm điểm lên các AO để xác định đặc số biểu diễn.

b) Phân tích các biểu diễn khả quy thành các biểu diễn bất khả quy.



Trả lời

a) Đối với phân tử khảo sát ta nhận thấy chúng thuộc nhóm đối xứng D_{3h} , nhưng để đơn giản ta chỉ xét phân tử axetylen ứng với nhóm điểm đối xứng C_{3v} .



ϵ

A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1

Từ bảng đặc biểu ta nhận thấy ứng với nhóm C_{3v} có 2 phép c_3 là: c_3 và c_3^2 và 3 phép σ_v .

Các mặt đối xứng được xác định bằng các đường IJ, CJ và FJ ứng với σ^I ; σ^{II} và σ^{III}

Sau khi thực hiện các phép đối xứng ta dễ dàng nhận được các kết quả được ghi trong bảng dưới đây:

	ϵ	c_3	c_3^2	σ_v^I	σ_v^{II}	σ_v^{III}
ϕ_A	ϕ_A	ϕ_D	ϕ_G	ϕ_H	ϕ_E	ϕ_B
ϕ_B	ϕ_B	ϕ_E	ϕ_H	ϕ_G	ϕ_D	ϕ_A
ϕ_C	ϕ_C	ϕ_F	ϕ_I	ϕ_F	ϕ_C	ϕ_I
ϕ_D	ϕ_D	ϕ_G	ϕ_A	ϕ_E	ϕ_B	ϕ_H
ϕ_E	ϕ_E	ϕ_H	ϕ_B	ϕ_D	ϕ_A	ϕ_G
ϕ_F	ϕ_F	ϕ_I	ϕ_C	ϕ_C	ϕ_I	ϕ_F
ϕ_G	ϕ_G	ϕ_A	ϕ_D	ϕ_B	ϕ_H	ϕ_E
ϕ_H	ϕ_H	ϕ_B	ϕ_E	ϕ_A	ϕ_G	ϕ_D
ϕ_I	ϕ_I	ϕ_C	ϕ_F	ϕ_I	ϕ_F	ϕ_C
ϕ_J	ϕ_J	ϕ_J	ϕ_J	ϕ_J	ϕ_J	ϕ_J
$\chi(R)$	10	1	1	2	2	2

b) Phép phân tích các biểu thức khả quy, tức là tìm số lần biểu diễn khả quy tham gia vào các biểu diễn bất khả quy cũng được tiến hành như thông lệ bình thường.

$$a_{A_1} = \frac{1}{6}(10 + 1 + 1 + 2 + 2 + 2) = 3$$

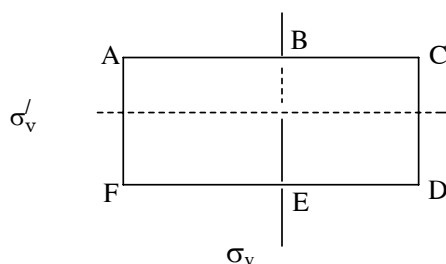
$$a_{A_2} = \frac{1}{6}(10 + 1 + 1 - 2 - 2 - 2) = 1$$

$$a_{\epsilon} = \frac{1}{6} [2 \cdot 10 + (-1 \cdot 1) + (-1 \cdot 1) + 0.2 + 0.2 + 0.2] = 3$$

Kết quả này dẫn đến biểu diễn khả quy gồm các biểu diễn bất khả quy cho phân tử khảo sát thuộc nhóm điểm C_{3v} là:

$$\chi(R) = 3\chi(A_1) + \chi(A_2) + 3\chi(\epsilon)$$

4.10. Phân tử bixyclohexatrien được kí hiệu theo sơ đồ sau:



a) Hãy tìm các mức năng lượng π tương ứng ở trạng thái cơ bản.

b) Xác định các hàm sóng ψ ứng với các mức năng lượng biết rằng phân tử này có 6 electron π và thuộc nhóm điểm C_{2v} .

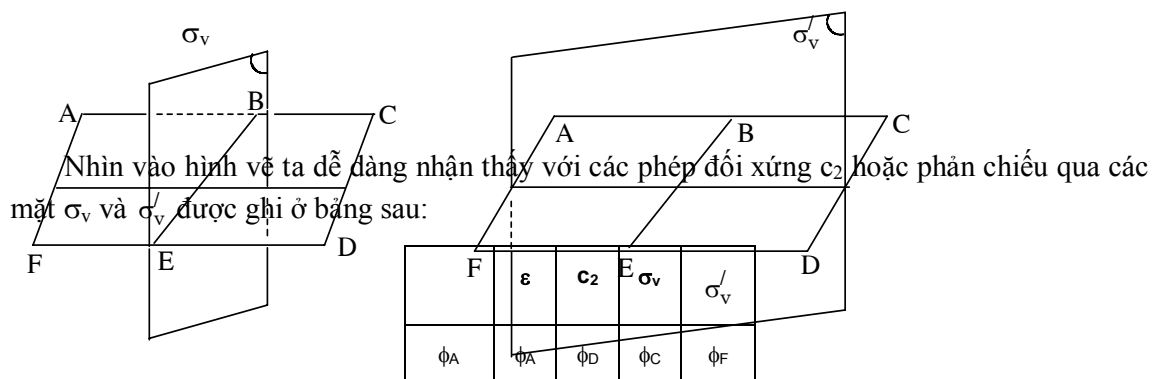
Trả lời

Theo đầu bài, trước tiên ta tìm a_j là số lần biểu diễn khả quy tham gia vào biểu diễn bất khả quy đối với nhóm C_{2v} .

Đặc điểm của nhóm C_{2v} được minh họa theo bảng sau:

C_{2v}	ϵ	c_2	σ_v	σ'_v
A_1	1	1	1	1
B_2	1	-1	-1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1

Để dễ hình dung ta phác họa các phép đối xứng thuộc nhóm điểm này:



ϕ_B	ϕ_B	ϕ_E	ϕ_B	ϕ_E
ϕ_C	ϕ_C	ϕ_F	ϕ_A	ϕ_D
ϕ_D	ϕ_D	ϕ_A	ϕ_F	ϕ_C
ϕ_E	ϕ_E	ϕ_B	ϕ_E	ϕ_B
ϕ_F	ϕ_F	ϕ_C	ϕ_D	ϕ_A
$\chi(R)$	6	0	2	0

Từ bảng này và bảng đặc biểu ta cũng có thể xác định được các đặc số a_j như sau:

$$a_{A_1} = \frac{1}{4}(6.1 + 1.0 + 1.2 + 1.0) = 2$$

$$a_{A_2} = \frac{1}{4}(6.1 - 1.0 - 1.2 + 1.0) = 1$$

$$a_{B_1} = \frac{1}{4}(6.1 - 1.0 + 1.2 - 1.0) = 2$$

$$a_{B_2} = \frac{1}{4}(6.1 - 1.0 - 1.2 + 1.0) = 1$$

Như vậy, đối với phân tử bicyclohexatrien ta nhận thấy biểu diễn khả quy sẽ bao gồm các biểu diễn bất khả quy sau đây:

$$\chi(R) = 2\chi(A_1) + \chi(B_2) + \chi(A_2) + 2\chi(B_1)$$

Kết quả này sẽ giúp chúng ta thiết lập định thức của phân tử. Quả vậy: đối với $\Gamma(A_1)$:

$$\begin{aligned} \hat{\epsilon} \phi_A(1)\chi(A_1) + \hat{c}_2 \phi_A(1)\chi(A_1) + \hat{\sigma}_v \phi_A(1)\chi(A_1) + \hat{\sigma}'_v \phi_A(1)\chi(A_1) \\ \phi_A(1) + \phi_D(1) + \phi_C(1) + \phi_F(1) \end{aligned}$$

Hàm đối xứng trung gian sẽ là:

$$\Phi_1 = \frac{1}{2}(\phi_A + \phi_C + \phi_D + \phi_F)$$

$$\begin{aligned} \hat{\epsilon} \phi_B(1)\chi(A_1) + \hat{c}_2 \phi_B(1)\chi(A_1) + \hat{\sigma}_v \phi_B(1)\chi(A_1) + \hat{\sigma}'_v \phi_B(1)\chi(A_1) \\ \phi_B(1) + \phi_E(1) + \phi_B(1) + \phi_E(1) \end{aligned}$$

$$\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_B + \phi_E)$$

Cũng bằng cách tương tự ta lần lượt tìm được các hàm trung gian đối xứng sau:

$$\Gamma(B_2): \quad \Phi_3 = \frac{1}{2}(\phi_A - \phi_C - \phi_D + \phi_F)$$

$$\Gamma(A_2): \quad \Phi_4 = \frac{1}{2}(\phi_A - \phi_C + \phi_D - \phi_F)$$

$$\Gamma(B_1): \quad \Phi_5 = \frac{1}{2}(\phi_A + \phi_C - \phi_D - \phi_F)$$

$$\Phi_6 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_B - \phi_E)$$

Từ các hàm đối xứng trung gian Φ_1, \dots, Φ_6 ta tiến hành lập các nguyên tố của ma trận. Ví dụ:

$$H_{11} = \int \Phi_1 H \Phi_1 d\tau = \frac{1}{4} \int (\phi_A + \phi_C + \phi_D + \phi_F) H (\phi_A + \phi_C + \phi_D + \phi_F) d\tau$$

Sau khi khai triển và kí hiệu ta được:

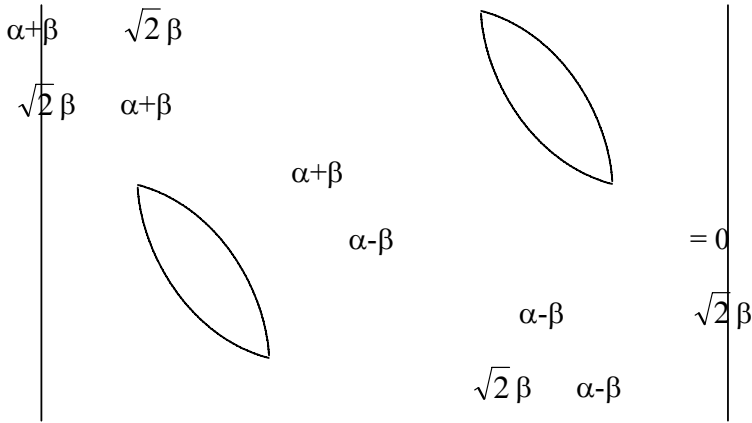
$$\begin{aligned} H_{11} &= \frac{1}{4}(H_{AA} + 2H_{AC} + 2H_{AD} + 2H_{AF} + H_{CC} + 2H_{CD} + 2H_{CF} + H_{DD} + 2H_{DF} + H_{FF}) \\ &= \frac{1}{4}(4\alpha + 4\beta) = \alpha + \beta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H_{12} &= \int \Phi_1 H \Phi_2 d\tau = \frac{1}{2\sqrt{2}}(H_{AA} + H_{AE} + H_{CB} + H_{CE} + H_{DB} + H_{DE} + H_{FB} + H_{FE}) \\ &= \frac{1}{2\sqrt{2}}4\beta = \sqrt{2}\beta \end{aligned}$$

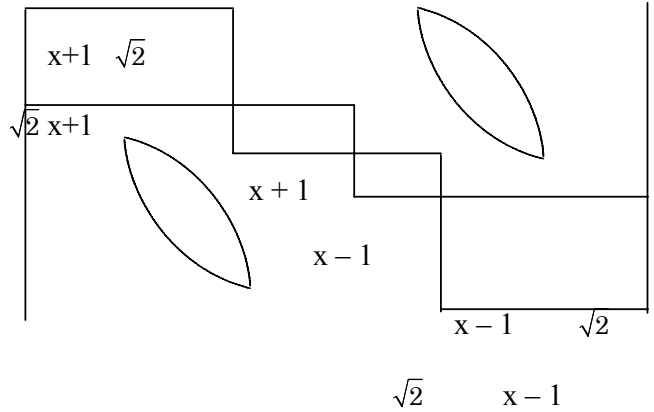
$$H_{22} = \int \Phi_2 H \Phi_2 d\tau = \frac{1}{2}(H_{BB} + 2H_{BE} + H_{EE}) = \alpha + \beta$$

Ta lần lượt tìm được $H_{13}, H_{14}, \dots, H_{66}$ để thay vào ma trận

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} & H_{14} & H_{15} & H_{16} \\ H_{21} & H_{22} & H_{23} & H_{24} & H_{25} & H_{26} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ H_{61} & H_{62} & H_{63} & H_{64} & H_{65} & H_{66} \end{pmatrix}$$



Đặt $x = \frac{\alpha}{\beta}$, định thức trên có dạng:



Kết quả này chỉ rõ định thức cấp 6 được hạ xuống thành 2 định thức cấp 2 và 2 định thức cấp 1. Thay vì giải định thức cấp 6 ta chỉ cần giải 4 định thức cấp thấp hơn. Quả vậy:

$$D(\Gamma_{A_1}) = \begin{vmatrix} x+1 & \sqrt{2} \\ \sqrt{2} & x+1 \end{vmatrix} = x^2 + 2x + 1 = 0$$

với $x = -1 \pm \sqrt{2}$

Muốn xác định các hàm sóng ψ của hệ ta phải tìm các hệ số c_i nhờ các bổ sung đại số:

$$c_i = (-1)^{i+1} \frac{A_i}{\sqrt{\sum A^2}}$$

ở đây $A_1 = x+1$; $A_2 = -\sqrt{2}$

Áp dụng cách tính thông thường (xem bài 4.6) ta dễ dàng lập thành bảng sau:

A_i cho trường hợp

$$\begin{array}{ccc} \frac{i}{1} & \frac{x = -2,414}{-1,414} & \frac{A_i^2}{2} & \frac{c_i}{0,707} \\ 2 & -1,414 & 2 & 0,707 \\ & & \sqrt{4} = 2 & \end{array}$$

A_i cho trường hợp

$$\begin{array}{ccc} \frac{i}{1} & \frac{x = +0,414}{1,414} & \frac{A_i^2}{2} & \frac{c_i}{0,707} \\ 2 & -1,414 & 2 & -0,707 \\ & & \sqrt{4} = 2 & \end{array}$$

$$\begin{aligned} \text{Nhu thế } \psi_1 &= 0,707(\Phi_1 + \Phi_2) = 0,707 \left[\frac{1}{2}(\phi_A + \phi_C + \phi_D + \phi_F) + \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_B + \phi_E) \right] \\ &= 0,354(\phi_A + \phi_C + \phi_D + \phi_F) + 0,500(\phi_B + \phi_E) \\ \psi_4 &= 0,707(\Phi_1 - \Phi_2) = 0,707 \left[\frac{1}{2}(\phi_A + \phi_C + \phi_D + \phi_F) + \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_B + \phi_E) \right] \\ &= 0,354(\phi_A + \phi_C + \phi_D + \phi_F) - 0,500(\phi_B + \phi_E) \end{aligned}$$

$$\Gamma(B_2) : \phi_A(1) + \phi_D(-1) + \phi_C(-1) + \phi_F(1)$$

$$\Phi_3 = \frac{1}{2}(\phi_A - \phi_C - \phi_D + \phi_F)$$

$$D(\Gamma_{B_2}) = |x + 1| = 0$$

$$x = -1$$

$$\psi_2 = 0,500(\phi_A - \phi_C - \phi_D + \phi_F)$$

$$\Gamma(A_2) : \Phi_4 = \frac{1}{2}(\phi_A - \phi_C + \phi_D - \phi_F)$$

$$D(\Gamma_{A_2}) = |x - 1| = 0$$

$$x = 1$$

$$\psi_5 = 0,500(\phi_A - \phi_C - \phi_D + \phi_F)$$

$$\Gamma(B_1) : \Phi_5 = \frac{1}{2}(\phi_A + \phi_C - \phi_D - \phi_F)$$

$$\Psi_6 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_B - \phi_E)$$

$$D(\Gamma_{B_1}) = \begin{vmatrix} x-1 & \sqrt{2} \\ \sqrt{2} & x-1 \end{vmatrix} = x^2 - 2x - 1 = 0$$

Giải ra ta có: $x = 1 \pm \sqrt{2}$

Thiết lập các phân phụ đại số và giải tương tự như đối với trường hợp D (Γ_{A_1}) ta cũng thu được các hàm:

$$\Psi_3 = 0,354(\phi_A + \phi_C - \phi_D - \phi_F) + 0,500(\phi_B - \phi_E)$$

$$\Psi_6 = 0,354(\phi_A + \phi_C - \phi_D - \phi_F) - 0,500(\phi_B - \phi_E)$$

Ta có thể tóm tắt các kết quả tính trong bảng sau:

$c_i \backslash \psi_i$	A	B	C	D	E	F	x_i
1	0,354	0,500	0,354	0,354	0,500	0,354	-2,414
2	0,500	0,0	-0,500	-0,500	0,0	0,500	-1,000
3	0,354	0,500	0,354	-0,354	-0,500	-0,354	-0,414
4	0,354	-0,500	0,354	0,354	-0,500	0,354	+0,414
5	0,500	0,0	-0,500	0,500	0,0	-0,500	+1,000
6	0,354	-0,500	0,354	-0,354	0,500	-0,354	+2,414

4.3 Bài tập chưa có lời giải

4.11. Xây dựng bảng nhân nhóm cho các nhóm điểm sau đây:

a) Nhóm C_2 (có phép đối xứng ε, c_2)

b) Nhóm C_3 (có phép đối xứng ε, c_3, c_3^2)

ĐS. a)

	ε	c_2
ε	ε	c_2
c_2	c_2	ε

b)

	ϵ	C_3	C_3^2
ϵ	ϵ	C_3	C_3^2
C_3	C_3	ϵ	ϵ
C_3^2	C_3^2	ϵ	ϵ

4.12. Cho biết những ion sau đây thuộc nhóm điểm nào ?

a) Ion ClO_3^- , SO_3^{2-} có cấu trúc tháp tam giác.

b) Ion SO_4^{2-} , PO_4^{3-} có cấu trúc tứ diện đều.

c) Ion SiF_6^{2-} có cấu trúc bát diện đều.

ĐS. a) C_{3v} ; b) T_d ; c) O_h .

4.13. Biểu diễn bằng hình vẽ và chỉ rõ các phép và yếu tố đối xứng cho các phân tử sau đây. Từ kết quả thu được cũng cho biết các nhóm điểm tương ứng.

H_2O , NH_3 , BH_3 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_6H_6 và C_6H_{12} (cả 2 cấu dạng thuyền và ghé)

ĐS. Độc giả tự vẽ phân tử và tìm các yếu tố đối xứng.

F	H_2	NH_3	BH_3	C_2H_2	C_2H_4	C_6H_6	C_6H_{12}	C_6H_{12}
	O							
	D. ghé				D. thuyền			
	C_{2v}	C_{3v}	D_{3h}	$D_{\infty h}$	D_{2h}	D_{6h}	D_{3d}	C_{2v}

4.14. Cho phân tử NH_3 hãy thực hiện các phép biến đổi đồng dạng đối với phân tử C_3^2 , đối với phân tử σ'_v cũng như đối với phân tử σ''_v .

Hướng dẫn: vẽ hình và thực hiện các phép biến đổi.

4.15. Xét phân tử phẳng *trans*-dicloetilen

a) Hãy xác định các yếu tố đối xứng.

b) Hãy xác định các phép đối xứng khả dĩ.

ĐS. a) C_2 , σ_h , \dot{I}

b) $\{\epsilon, C_2, \sigma_h, \dot{I}\}$

4.16. Hãy phân tích các biểu diễn sau đây thành tổng trực tiếp các biểu diễn bất khả quy (bdbkq).

$$\left. \begin{array}{l} \Gamma_1: \quad 4 \quad 0 \quad -2 \quad -1 \\ \Gamma_2: \quad 3 \quad -1 \quad 1 \quad 1 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Đối với nhóm } C_{2v} \\ \text{(xem bảng đặc biểu ở phụ lục)} \end{array}$$

ĐS. $\Gamma_1 = 2A_2 + B_1 + B_2$

$\Gamma_2 = A_1 + B_1 + B_2$

4.17. Trong lý thuyết nhóm, nhóm O_h là tích trực tiếp của nhóm O và nhóm C_i , biết nhóm O có các phần tử sau:

$$\varepsilon \quad 8c_3 \quad 6c_2 \quad 6c_4 \quad 3c_2 (= c_4^2)$$

Từ gợi ý này hãy cho biết các phần tử của nhóm O_h

ĐS. $\varepsilon \quad 8c_3 \quad 6c_2 \quad 3c_2 (= c_4^2) \quad \dot{I} \quad 6S_4 \quad 8S_6 \quad 3\sigma_h \quad 6\sigma_d$

4.18. Dựa vào lý thuyết nhóm cho các obitan lai hoá

a) Xác định các obitan lai hoá tam giác sp^2 .

b) Biểu diễn các AO lai hoá dưới dạng ma trận.

ĐS.

a) Vẽ hình và tìm phần đóng góp của các AO-s, p vào việc hình thành AO lai hoá.

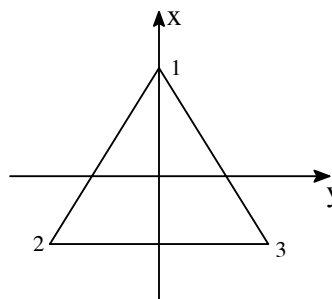
$$b) \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s \\ p_x \\ p_y \end{pmatrix}$$

4.19. a) Hãy xác định các obitan đối xứng hoá cho phân tử BF_3 (xem hình). Giả sử mỗi nguyên tử tham gia một obitan kí hiệu là σ .

b) Viết các biểu thức toán học cho các MO liên kết và phản liên kết đối với phân tử khảo sát.

ĐS. a) $\Sigma_s = \frac{1}{\sqrt{3}}\sigma_1 + \frac{1}{\sqrt{3}}\sigma_2 + \frac{1}{\sqrt{3}}\sigma_3$

$$\Sigma_x = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\sigma_1 - \frac{1}{\sqrt{6}}\sigma_2 - \frac{1}{\sqrt{6}}\sigma_3$$



$$\Sigma_y = \frac{1}{2}\sigma_2 - \frac{1}{2}\sigma_3$$

$$b) \quad \sigma_s = c_1 2s + c_2 \Sigma_s \quad \sigma_s^* = c_1' 2s - c_2' \Sigma_s$$

$$\sigma_x = c_3 p_x + c_4 \Sigma_x \quad \sigma_x^* = c_3' p_x - c_4' \Sigma_x$$

$$\sigma_y = c_5 p_y + c_6 \Sigma_y \quad \sigma_y^* = c_5' p_y - c_6' \Sigma_y$$

4.20. Bằng phương pháp HMO hãy xác định các mức năng lượng đối với phân tử stirol, biết rằng phân tử này thuộc nhóm đối xứng D_2 .

Hướng dẫn

Đánh số thứ tự các nguyên tử cacbon trong phân tử stirol, dùng lí thuyết nhóm để xác định các hàm đối xứng hoá và hạ bậc định thức cấp 6 xuống 2 định thức cấp 3. Các mức năng lượng xác định được là:

$$E_1 = \alpha + 2,12\beta \quad E_2 = \alpha + 1,48\beta$$

$$E_3 = \alpha + 0,30\beta \quad E_4 = \alpha - 0,30\beta$$

$$E_5 = \alpha - 1,48\beta \quad E_6 = \alpha - 2,12\beta$$

Chương 5. Khái quát về phổ phân tử

Lâm Ngọc Thiêm

Lê Kim Long

Giáo trình nhập môn hóa lượng tử

NXB Đại học quốc gia Hà Nội 2006.

Tr 5-39.



Từ khoá: Phổ phân tử.

Tài liệu trong Thư viện điện tử ĐH Khoa học Tự nhiên có thể được sử dụng cho mục đích học tập và nghiên cứu cá nhân. Nghiêm cấm mọi hình thức sao chép, in ấn phục vụ các mục đích khác nếu không được sự chấp thuận của nhà xuất bản và tác giả.

Mục lục

Chương 5 KHÁI QUÁT VỀ PHỔ PHÂN TỬ	2
5.1 Lí thuyết tóm lược	2
5.1.1 Khái niệm chung.....	2
5.1.2 Các dạng phổ phân tử	3
5.1.3 Phổ quay của phân tử 2 nguyên tử.....	3
5.1.4 Phổ dao động của phân tử 2 nguyên tử.....	4
5.1.5 Phổ quay - dao động của phân tử hai nguyên tử	5
5.1.6 Phổ electron của phân tử 2 nguyên tử.....	5
5.1.7 Phổ cộng hưởng từ hạt nhân.....	6
5.2 Bài tập áp dụng.....	8
5.3 Bài tập chưa có lời giải.....	35

Chương 5

KHÁI QUÁT VỀ PHỔ PHÂN TỬ

5.1 Lí thuyết tóm lược

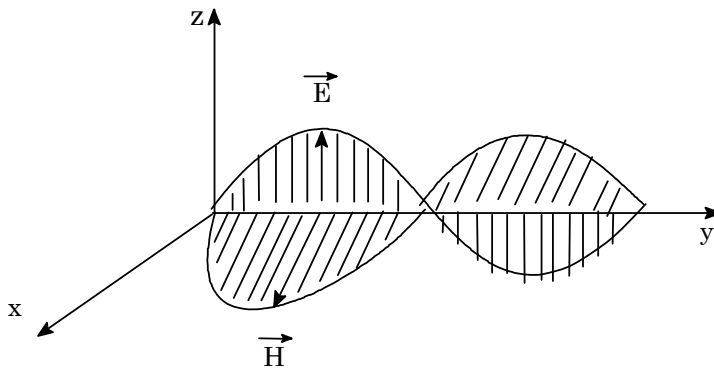
5.1.1 Khái niệm chung

5.1.1.1 a) Trường điện từ

Theo thuyết điện từ thì mỗi biến thiên của điện trường làm xuất hiện một từ trường. Hai trường này luôn thẳng góc với nhau và làm thành trường điện từ.

5.1.1.2 b) Những đại lượng đặc trưng

Quãng đường mà sóng điện từ chuyển dời được trong một chu kì T gọi là bước sóng λ . Chúng được liên hệ với tần số ν và số sóng $\tilde{\nu}$ bằng biểu thức sau:



$$\lambda = cT = \frac{c}{\nu} = \frac{1}{\tilde{\nu}}$$

c- tốc độ ánh sáng trong chân không.

5.1.1.3 c) Dải phổ

Người ta phân vùng phổ thành các dải phổ sau:

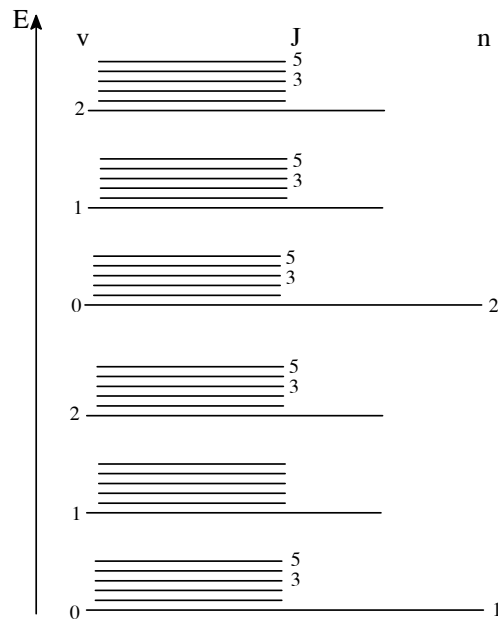
Nhiều xạ tia X	Phổ electron			Phổ dao động quay		Phổ quay	
Tia X	UV.chân không	UV	VIS	IR gần	IR	IR xa	vi sóng

1Å	100Å	200nm	400nm	800nm	5mμ	25mμ	1mm	1cm
----	------	-------	-------	-------	-----	------	-----	-----

5.1.2 Các dạng phổ phân tử

a) Khi bức xạ điện từ tương tác với các phân tử vật chất sẽ gây nên sự chuyển electron từ mức năng lượng này sang mức năng lượng khác.

$$\Delta E = E_c - E_t = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu}$$



E_c - mức năng lượng cao;

E_t - mức năng lượng thấp.

Các mức năng lượng electron, quay, dao động của phân tử 2 nguyên tử

b) Nếu electron chuyển từ E_t lên E_c ta có phổ hấp thụ, còn ngược lại ta lại được phổ phát xạ.

$$E = E_{el} + E_q + E_{dd}$$

E_{el} - năng lượng electron;

E_q - năng lượng quay;

E_{dd} - năng lượng dao động.

5.1.3 Phổ quay của phân tử 2 nguyên tử

a) Từ bài toán quay tử cứng nhắc chúng ta có thể xác định năng lượng quay E_q là:

$$E_q = E_J = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$$

Với mômen quán tính:

$$I = \mu r_0^2$$

và khối lượng rút gọn: $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

h - hằng số Planck;

r_0 - khoảng cách giữa 2 nguyên tử ;

m_1, m_2 - khối lượng của 2 nguyên tử;

J - số lượng tử quay.

b) Số sóng $\tilde{\nu}$ trong phổ quay được xác định bằng hệ thức:

$$\tilde{\nu}_{J \rightarrow J+1} = 2B(J+1)$$

với $B = \frac{h}{8\pi^2 I}$ - hằng số quay.

5.1.4 Phổ dao động của phân tử 2 nguyên tử

a) Kết quả giải bài toán dao động tử điều hoà đã dẫn đến năng lượng dao động như sau:

$$E_{dd} = E_v = hv \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

trong đó: $v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$

k : hằng số lực

μ : khối lượng rút gọn

v : 0, 1, 2,... số lượng tử dao động

Khi $v = 0$ dẫn đến năng lượng điểm không E_0

$$E_0 = \frac{1}{2} hv_0$$

b) Trong phổ quay số sóng $\tilde{\nu}$ được xác định bằng hệ thức:

$$\tilde{\nu} = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \bar{\omega}$$

$\bar{\omega} = \frac{\nu}{c}$ là tần số dao động

5.1.5 Phổ quay - dao động của phân tử hai nguyên tử

a) Năng lượng của dạng phổ này là:

$$E = E_q + E_{dd} = E_J + E_v$$

Một cách gần đúng ta viết:

$$E = BhcJ(J+1) + h\nu \left(\nu + \frac{1}{2} \right)$$

b) Số sóng được xác định bởi hệ thức:

$$\tilde{\nu} = BJ(J+1) + \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \bar{\omega}$$

• Phổ quay, phổ dao động đều phải tuân theo quy tắc chọn lựa:

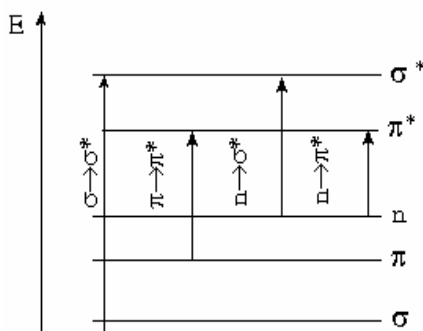
$$\Delta J = \pm 1 \text{ và } \Delta \nu = \pm 1$$

• Các dao động riêng của phân tử lại chia thành hai dạng chính:

- + Dao động hoá trị ν ;
- + Dao động biến dạng δ .

Các dạng dao động này ứng với trường hợp đối xứng ν_s, δ_s và bất đối xứng ν_{as}, δ_{as} .

5.1.6 Phổ electron của phân tử 2 nguyên tử



Phổ electron thường xuất hiện khi electron dịch chuyển giữa 2 trạng thái (mức năng lượng) electron. Dạng phổ này chiếm vùng phổ tử ngoại (UV) và trông thấy (VIS). Sự chuyển electron giữa các trạng thái được biểu diễn trên giản đồ.

5.1.7 Phổ cộng hưởng từ hạt nhân

Khi proton (hạt nhân) có số lượng tử I bán nguyên (chẳng hạn ^1_1H có $I = 1/2$) được đặt vào một từ trường không đổi H thì có sự tương tác giữa mômen từ hạt nhân μ_N và cường độ từ trường dẫn đến năng lượng:

$$E = -\mu_N H = -g_N \beta_N m_I H$$

trong đó: g_N - tỉ lệ từ hồi chuyển spin hạt nhân hay là yếu tố g hạt nhân;

β_N - hằng số manhêton hạt nhân.

Số lượng tử từ spin hạt nhân của proton có 2 giá trị $\pm \frac{1}{2}$

a) Hiệu năng lượng giữa 2 mức là:

$$\Delta E = g_N \beta_N H = h\nu$$

b) Tần số là: $\nu = \frac{g_N \beta_N H}{h}$

c) Độ chuyển dịch hoá học:

$$\delta_x = \frac{\nu_\infty - \nu_{\text{TMS}}}{\nu_0} \cdot 10^6 \text{ (ppm)}$$

trong đó: δ_x - độ chuyển dịch của proton x ;

ν_x - tần số của proton x ;

ν_{TMS} - tần số của chất chuẩn TMS (tetramethyl silan);

ν_0 - tần số của máy đo.

5.2 Bài tập áp dụng

5.1. Hãy xác định hiệu năng lượng ΔE ứng với một bức xạ có số sóng $\tilde{\nu} = 1,00 \text{ cm}^{-1}$. Sự hấp thụ bức xạ này sẽ tương ứng với dạng chuyển động (bước chuyển) nào trong dãy phổ khảo sát.

Trả lời

Theo vật lý quang phổ, số sóng là sự nghịch đảo của bước sóng. Vậy:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

Mặt khác, $\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu}$

Từ biểu thức này ta dễ dàng tính ΔE theo J:

$$\Delta E = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} \times 3 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} \times 1,00 \text{ cm}^{-1} \times 100 \text{ cm}\cdot\text{m}^{-1} = 1,99 \cdot 10^{-23} \text{ J}$$

Chúng ta lại biết từ các số liệu thực nghiệm, người ta đã lập thành bảng để chỉ rõ mối quan hệ giữa năng lượng và các dạng bước chuyển tương ứng thuộc các vùng phổ:

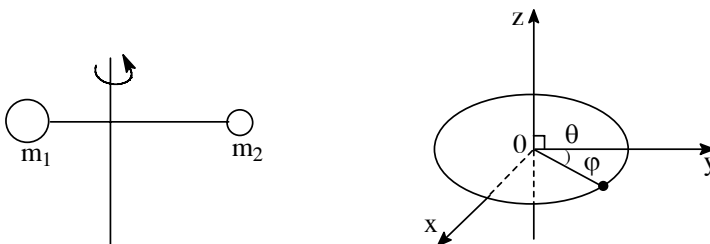
Vùng	Vi sóng	IR xa	IR	UV-vis
ν (Hz)	$10^9 \div 10^{11}$	$10^{11} \div 10^{13}$	$10^{13} \div 10^{14}$	$10^{14} \div 10^{16}$
λ (m)	$3 \cdot 10^{-1} \div 3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3} \div 3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5} \div 6,9 \cdot 10^{-7}$	$6,9 \cdot 10^{-7} \div 2 \cdot 10^{-8}$
$\tilde{\nu}$	$0,033 \div 3,3$	$3,3 \div 330$	330	$11500 \div 50000$
ΔE	$6,6 \cdot 10^{-25} \div 6,6 \cdot 10^{-23}$	$6,6 \cdot 10^{-23} \div 6,6 \cdot 10^{-21}$	$6,6 \cdot 10^{-21} \div 2,9 \cdot 10^{-19}$	$2,9 \cdot 10^{-19} \div 1 \cdot 10^{-18}$
Bước chuyển	Quay đối với phân tử nhiều nguyên tử	Quay đối với phân tử nhỏ	Dao động của các liên kết	Bước chuyển electron

Với kết quả thu được $1,99 \cdot 10^{-23} \text{ J}$ sẽ ứng với bước chuyển quay của phân tử.

5.2. Với giả thiết phân tử hai nguyên tử được xem là mẫu quay tử cứng nhắc, hãy dùng phương pháp lượng tử để xác định năng lượng quay trong trường hợp này.

Trả lời

Ta coi chuyển động quay của 2 nguyên tử ứng với khối lượng m_1 và m_2 trong phân tử ở khoảng cách r có thể quy về bài toán chuyển động quay của một hạt duy nhất lấy làm trọng tâm ứng với khối lượng rút gọn μ (xem hình vẽ):



Đối với mô hình quay tử cứng nhắc với khoảng cách r luôn luôn cố định, $r = \text{const}$ và thế năng $U = 0$.

Để đơn giản quá trình giải ta giả thiết trục quay cố định trong mặt phẳng xOy , nghĩa là $\theta = 90^\circ$. Điều này có nghĩa là hàm sóng $\psi(\theta, \varphi)$ sẽ chuyển về hàm chỉ phụ thuộc vào $\psi(\varphi)$ mà thôi. Trong trường hợp này phương trình Schrödinger có dạng:

$$\nabla^2 \psi + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E - U) \psi = 0 \quad (1)$$

$$U = 0; \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Bài toán phải giải trong tọa độ cầu, nên toán tử Laplace có dạng:

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

Theo giả thiết nói trên với $r = \text{const}$; $\theta = 90^\circ$ nên toán tử ∇^2 có dạng:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (2)$$

Vậy phương trình (1) sẽ có dạng là:

$$\frac{d^2 \psi}{d\varphi^2} + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} E \psi = 0 \quad (3)$$

Ở đây $\mu r^2 = I$ gọi là mômen quán tính.

$$\frac{d^2 \psi}{d\varphi^2} + \frac{2I}{\hbar^2} E \psi = 0 \quad (4)$$

$$\text{Đặt} \quad \frac{2I}{\hbar^2} E = m^2 \quad (5)$$

$$\text{với} \quad m = \sqrt{J(J+1)}$$

Phương trình (4) là dạng của phương trình vi phân quen thuộc nhưng hàm $\psi(\varphi)$ chỉ phụ thuộc vào góc φ . Vậy ta có thể viết (4) dưới dạng:

$$\frac{d^2\phi}{d\varphi^2} + m^2\phi = 0 \quad (6)$$

Phương trình này có nghiệm $\phi(\varphi) = C.e^{im\varphi}$

Từ đây ta căn cứ vào điều kiện chuẩn hoá để xác định hàm ϕ và thừa số C , song theo đầu bài là xác định năng lượng quay thuần túy.

Thực vậy, từ biểu thức (5) ta dễ dàng suy ra giá trị năng lượng quay E :

$$\frac{2I}{\hbar^2} E = J(J+1) \text{ hay } E = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)$$

Cuối cùng ta có thể viết:

$$E = \frac{\hbar^2}{8\pi^2I} J(J+1) \quad (7)$$

Ở đây, J gọi là số lượng tử quay nhận 0, 1, 2,... Theo (7) ứng với một giá trị của J ta có một giá trị E tương ứng. Như vậy, có thể nói rằng năng lượng đã bị lượng tử hoá.

5.3. Bằng thực nghiệm người ta đã xác định được vạch phổ ở vùng hồng ngoại xa với số sóng là $16,94 \text{ cm}^{-1}$ cho phân tử HBr. Căn cứ vào số liệu này hãy:

- Xác định mômen quán tính của phân tử.
- Tìm khoảng cách giữa hai hạt nhân.

Cho $H = 1,008$; $Br = 79,92$.

Trả lời

a) Phân tử HBr có thể xem là phân tử 2 nguyên tử tương ứng với mẫu quay tử cứng. Theo cơ học lượng tử, năng lượng quay E_q được xác định bằng hệ thức:

$$E_q = \frac{\hbar^2}{8\pi^2I} J(J+1)$$

Theo quy tắc chọn lựa $\Delta J = 0$ hay ± 1 đối với các mức quay sẽ dẫn đến hiệu giữa 2 mức năng lượng là:

$$\Delta E = h.B[J(J+1) - J'(J'+1)] = 2hBJ$$

trong đó: $B = \frac{\hbar^2}{8\pi^2I}$ là hằng số quay.

Mặt khác $\Delta E = h\nu$ do đó ta có:

$$\nu = 2BJ \text{ hay } \tilde{\nu}C = 2BJ$$

Thay các giá trị bằng số vào khi $J = 1$ và $J = 0$ ta có:

$$I = \frac{2 \times 6,62 \cdot 10^{-34}}{8 \times (3,14)^2 \times 1694 \times 3 \cdot 10^8} \text{ kg.m}^2$$

$$I = 3,30 \cdot 10^{-47} \text{ kg.m}^2$$

b) Để tìm khoảng cách r ta sử dụng biểu thức:

$$I = \mu r^2$$

Trước tiên ta tính khối lượng rút gọn μ bằng:

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

Vậy:

$$I = \left(\frac{m_H m_{Br}}{m_H + m_{Br}} \right) r^2$$

hay:

$$r = \sqrt{\frac{I(m_H + m_{Br})}{m_H \cdot m_{Br}}}$$

Thay số vào ta có:

$$r = \sqrt{\frac{3,30 \cdot 10^{-47} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} (1,008 + 79,92)}{1,008 \cdot 79,92 \cdot 10^{-3}}}$$

$$r = 1,41 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 1,4 \text{ \AA}$$

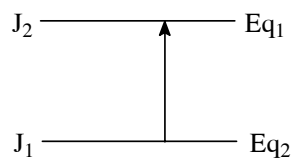
5.4. Hãy xác định tần số chuyển tiếp được phép trong phổ quay khi electron bị kích thích từ mức năng lượng quay thấp lên mức năng lượng quay cao.

Trả lời

Khi electron bị kích thích từ mức năng lượng thấp lên cao sẽ là:

$$\Delta E = E_c - E_t = h\nu \quad (1)$$

Chúng ta biết năng lượng quay E_q là:



$$E_q = J(J+1) \frac{\hbar^2}{2I}$$

Ta kí hiệu mức quay thấp J_1 ứng với E_{q_1} ; mức quay cao là J_2 với E_{q_2} .

$$\Delta E_q = E_{q_2} - E_{q_1} = J_2(J_2+1) \frac{\hbar^2}{2I} - J_1(J_1+1) \frac{\hbar^2}{2I}$$

Theo quy tắc chọn lọc, $\Delta J = 1$ hay $J_2 = J_1 + 1$ thì phổ mới xuất hiện, vậy:

$$\Delta E_q = (J_1+1)(J_1+2) \frac{\hbar^2}{2I} - J_1(J_1+1) \frac{\hbar^2}{2I} = (J_1+1) \frac{\hbar^2}{I} \quad (2)$$

So sánh (1) và (2) ta có:

$$h\nu = (J_1+1) \frac{\hbar^2}{I} \longrightarrow \nu = (J_1+1) \frac{h}{4\pi^2 I} \quad (3)$$

Từ (3) nếu $J_1 = 0$ thì $\nu_0 = 1 \cdot \frac{h}{4\pi^2 I}$

$J_1 = 1$ thì $\nu_0 = 2 \cdot \frac{h}{4\pi^2 I}$

$J_1 = 2$ thì $\nu_0 = 3 \cdot \frac{h}{4\pi^2 I}$

5.5. Trên cơ sở của cơ học lượng tử hãy xác định năng lượng dao động cho trường hợp phân tử 2 nguyên tử với giả thiết rằng dao động của hai hạt nhân đối với trọng tâm phân tử là những dao động điều hoà tuyến tính.

Trả lời

Theo cơ học lượng tử, muốn xác định năng lượng của dao động tử điều hoà ta phải giải phương trình Schrödinger. Nghĩa là:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\psi = 0 \quad (1)$$

Ở đây thế năng thu được khi hạt chuyển động trong trường lực dọc theo phương x chẳng hạn thì nó bị tác dụng một lực với thế năng:

$$U = \frac{k}{2}x^2 = \frac{m\omega^2}{2}x^2 \quad (2)$$

trong đó: $k = m\omega^2$ là hằng số lực hay hệ số đàn hồi;

m - khối lượng của hạt;

x- li độ dao động;

$\omega = 2\pi\nu$ tần số góc.

Phương trình (1) sẽ có dạng:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E - \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \right) \psi = 0 \quad (3)$$

Để giải phương trình (3) ta phải đặt các biến số phụ và tìm cách đưa nó về dạng phương trình Hermite quen thuộc để xác định hàm ψ và năng lượng E.

$$\text{Đặt} \quad \alpha = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad (4)$$

$$\beta = \frac{m\omega}{\hbar} \quad (5)$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + (\alpha - \beta^2 x^2) \psi = 0 \quad (6)$$

$$\text{Đưa thêm biến số } \xi = \sqrt{\beta} x \quad (7)$$

Lấy đạo hàm ξ theo x ta có:

$$\frac{d\xi}{dx} = \sqrt{\beta}$$

hay

$$\frac{d}{dx} = \frac{d}{d\xi} \frac{d\xi}{dx} = \frac{d}{d\xi} \sqrt{\beta} = 0 \quad (8)$$

$$\frac{d^2}{dx^2} = \frac{d^2}{d\xi^2} \beta \quad (9)$$

Thay (8) và (9) vào (6) sẽ có:

$$\beta \frac{d^2\psi}{d\xi^2} + (\alpha - \beta\xi^2)\psi = 0 \quad \text{hay} \quad (10)$$

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} + \left(\frac{\alpha}{\beta} - \xi^2 \right) \psi = 0 \quad (11)$$

Hàm ψ phải liên tục, đơn trị, hữu hạn với mọi giá trị của ξ . Khi ξ khá lớn thì tỉ số $\frac{\alpha}{\beta}$ có thể bỏ qua, lúc đó phương trình (11) có dạng:

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} - \xi^2\psi = 0 \quad (12)$$

Phương trình vi phân (12) có nghiệm là:

$$\psi = e^{\pm\xi^2/2} \quad (13)$$

Khi $\xi \rightarrow \infty$ thì ψ tăng vô hạn, nghiệm $e^{+\xi^2/2}$ sẽ không thoả mãn điều kiện của hàm ψ . Vậy hàm ψ chỉ có thể là:

$$\psi = e^{-\xi^2/2} \quad (14)$$

Do đó nghiệm đúng của phương trình (11) sẽ là:

$$\psi = H(\xi)e^{-\xi^2/2} \quad (15)$$

Muốn xác định hàm $H(\xi)$ ta đặt $Z = \frac{\xi^2}{2}$. Vậy:

$$\psi = H(\xi)e^{-z} \quad (16)$$

Để đưa phương trình (11) về dạng phương trình Hermite quen thuộc ta lấy đạo hàm ψ'' ở (16) rồi thay các giá trị thu được ψ vào biểu thức (11) sẽ có:

$$H'' + 2\xi H' + \left(\frac{\alpha}{\beta} - 1\right)H = 0 \quad (17)$$

$$\text{Đặt} \quad \left(\frac{\alpha}{\beta} - 1\right) = 2\nu \quad (18)$$

$$\text{Ta có:} \quad H'' + 2\xi H' + 2\nu H = 0 \quad (19)$$

Đây chính là phương trình Hermite cần tìm.

Nếu ta sử dụng đa thức Hermite bậc n thì sẽ tìm được hàm sóng. Ở đây theo đầu bài cần xác định năng lượng dao động điều hoà E . Quả vậy khi thay các giá trị α ở (4) và β ở (5) vào hệ thức (18) sẽ dẫn tới:

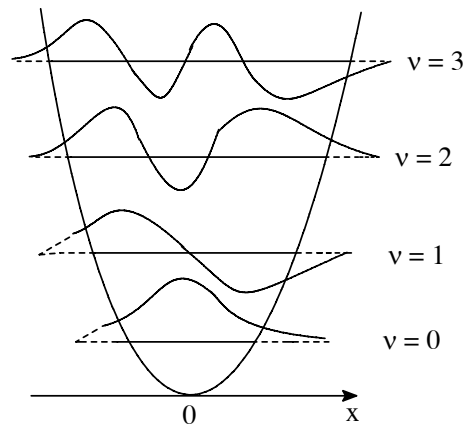
$$E = h\nu\left(\nu + \frac{1}{2}\right) \quad (20)$$

Như vậy, ứng với mỗi giá trị của ν : 0, 1, 2,... ta sẽ có một giá trị năng lượng được phép là $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$ lần $h\nu$. Nghĩa là giá trị năng lượng dao động từ điều hoà tuyến tính lập thành một phổ gián đoạn. Ta có thể biểu diễn các mức năng lượng thu được trên hình dưới đây:

Từ hình biểu diễn các mức năng lượng điều hoà ta nhận thấy khi $v = 0$ thì $E = \frac{1}{2} h\nu$. Đây chính là năng lượng điểm không và cũng là kết quả thu được khác với cách tính theo lý thuyết cổ điển.

Sự tồn tại của năng lượng điểm không có nghĩa là dao động của các hạt vi mô không bao giờ dừng lại ngay cả ở nhiệt độ không độ tuyệt đối.

5.6. Cho một vi hạt với khối lượng $m = 2,33 \cdot 10^{-26}$ kg dao động điều hoà quanh vị trí cân bằng. Hãy tính giá trị năng lượng điểm không cho vi hạt này. Biết hằng số lực $k = 155 \text{ N.m}^{-1}$.



Trả lời

Năng lượng của dao động tử điều hoà là:

$$E = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu ; \quad \text{với} \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

$$\text{Khi } v = 0 \longrightarrow E_0 = \frac{1}{2} h\nu = \frac{1}{2} h \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} = \frac{1}{2} \hbar \sqrt{\frac{k}{m}}$$

$$E_0 = \frac{1}{2} \cdot 1,055 \cdot 10^{-34} \text{ J.s} \sqrt{\frac{155 \text{ N.m}^{-1}}{2,33 \cdot 10^{-26} \text{ kg}}} = 4,30 \cdot 10^{-21} \text{ J}$$

5.7. Hãy xác định bước sóng λ (nm) của photon cần để kích thích sự chuyển dịch của electron giữa 2 mức năng lượng liên kề trong một dao động tử điều hoà. Biết rằng khối lượng của hạt proton bằng khối lượng của proton. Cho $m_p = 1,672 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$; $k = 855 \text{ Nm}^{-1}$.

Trả lời

Hiệu giữa 2 mức năng lượng là:

$$\Delta E (\text{hệ}) = E_{v+1} - E_v = \left(v+1 + \frac{1}{2} \right) \hbar \nu - \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar \nu = \hbar \nu = \hbar \sqrt{\frac{k}{m}}$$

$$\text{vì } \nu = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

$$\Delta E (\text{photon}) = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

Do vậy

$$\hbar \nu = \frac{h}{2\pi} \nu = h \frac{c}{\lambda}$$

Từ đó suy ra

$$\lambda = \frac{2\pi c}{\nu} = \frac{2\pi c}{\sqrt{\frac{k}{m}}} = 2\pi c \sqrt{\frac{m}{k}}$$

Thay các giá trị tương ứng ta có:

$$\lambda = 2.3,14.3.10^8 \text{ m.s}^{-1} \sqrt{\frac{1,672.10^{-27} \text{ kg}}{855 \text{ Nm}^{-1}}} = 2,63.10^{-6} \text{ m} = 2630.10^{-9} \text{ m} = 2630 \text{ nm}$$

5.8. a) Hãy tìm công thức tổng quát để xác định độ dài liên kết cho phân tử hai nguyên tử. Biết rằng trong phổ quay của phân tử này bước chuyển giữa hai vạch phổ liên tiếp tuân theo quy tắc chọn lựa $\Delta J = \pm 1$; năng lượng quay là $E_q = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$.

b) Áp dụng kết quả đã xác lập ở câu a) hãy xác định độ dài liên kết đối với phân tử HCl.

Cho: $2B = 2070 \text{ cm}^{-1}$; $H = 1$; $Cl = 35,46$

Trả lời

a) Ta đã biết năng lượng quay:

$$E_q = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \quad (1)$$

Mặt khác theo thuyết Planck:

$$E_q = h\nu = hc\tilde{\nu} \quad (2)$$

So sánh (1) và (2) ta có:

$$hc\tilde{\nu} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \longrightarrow \tilde{\nu} = \frac{h}{8\pi^2 Ic} J(J+1)$$

hay

$$\tilde{\nu} = BJ(J+1) \quad (3)$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 Ic} \quad (4)$$

Gọi là hằng số quay có đơn vị là cm^{-1} .

Chúng ta cũng biết rằng khi tiểu phân chuyển giữa hai mức năng lượng liên tiếp luôn luôn tuân theo quy tắc chọn lựa:

$$\Delta J = \pm 1$$

Khi $\Delta J = +1$ ứng với sự hấp thụ E

$\Delta J = -1$ ứng với sự bức xạ E

Giả sử bước chuyển giữa 2 mức năng lượng quay liên tiếp ứng với J và J + 1 ta sẽ có $\Delta \tilde{\nu}_{J, J+1}$ dưới dạng:

$$\tilde{\nu}_{(J+1)} - \tilde{\nu}_J = [B(J+1)(J+2) - BJ(J+1)]$$

hay

$$\Delta \tilde{\nu}_{J \rightarrow J+1} = 2B(J+1) \quad (5)$$

Từ (5) nếu gán cho J một giá trị ta sẽ có 1 giá trị của $\Delta \tilde{\nu}$. Ví dụ:

J	0	1	2	3	4	...
$\Delta \tilde{\nu}_{J \rightarrow J+1}$	2B	4B	6B	8B	10B	...
+1					B	

Như vậy giữa 2 mức năng lượng đều có đại lượng 2B. Từ (4) ta có giá trị mômen quán tính I.

$$I = \frac{h}{8\pi^2 Bc} = \mu r^2$$

hay

$$r^2 = \frac{h}{8\pi^2 \mu Bc}$$

vậy

$$r = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 \mu Bc}} \quad (6)$$

Ở đây μ là khối lượng rút gọn.

b) Áp dụng cho phân tử HCl ta dễ dàng tính được độ dài liên kết của HCl.

Theo đầu bài $2B = 2070 \text{ cm}^{-1}$

$$B = 1035 \text{ cm}^{-1} = 10,35 \cdot 10^2 \text{ m}^{-1}.$$

$$\mu = \frac{m_H \cdot m_{Cl}}{m_H + m_{Cl}} = \frac{1,0 \cdot 35,46}{1,0 + 35,46} = 0,973 \text{ u}$$

$$\mu = 0,973 \text{ u} \cdot 1,667 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1,62 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

Thay các giá trị tương ứng vào biểu thức (6) ta sẽ thu được giá trị độ dài liên kết của phân tử HCl.

$$r = \sqrt{\frac{6,62 \cdot 10^{-24} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{s}}{8,3,14^2 \cdot 1,62 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \cdot 10,35 \cdot 10^2 \cdot \text{m}^{-1} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}}}$$

$$r = 1,288 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 1,29 \text{ \AA}$$

5.9. Hãy tính khối lượng rút gọn và mômen quán tính đối với phân tử $D^{35}Cl$. Cho biết độ dài liên kết D-Cl là 0,1275 nm.

Trả lời

Chúng ta biết khối lượng rút gọn được tính theo biểu thức sau:

$$\mu = \frac{m_D \cdot m_{Cl}}{[m_D + m_{Cl}]}$$

hay

$$\mu = \frac{2 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 35 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{(2 + 35) \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 3,141 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

Còn giá trị mômen quán tính cũng được xác định theo biểu thức sau:

$$I = \mu r^2$$

Thay giá trị khối lượng rút gọn và khoảng cách giữa nguyên tử D và Cl ta thu được:

$$I = 3,141 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \cdot (0,1275 \cdot 10^{-9} \text{ m})^2 = 5,146 \cdot 10^{-47} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$$

5.10. Cho tần số dao động cơ sở của phân tử HCl có giá trị là $8,67 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$, hãy tính tần số dao động cơ sở đối với phân tử DCl với giả thiết hằng số lực trong cả hai trường hợp được xem là như nhau.

Trả lời

Trong phổ dao động, hằng số lực được tính theo công thức:

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Áp dụng công thức này cho phân tử HCl và DCl sẽ có:

Đối với phân tử DCl tần số ν_1 là:

$$\nu_1 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_1}} \quad (1)$$

Đối với phân tử HCl tần số ν_2 là:

$$\nu_2 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_2}} \quad (2)$$

Chia (1) cho (2) sẽ dẫn tới biểu thức:

$$\frac{\nu_1^2(\text{DCl})}{\nu_2^2(\text{HCl})} = \frac{\mu_2(\text{HCl})}{\mu_1(\text{DCl})} \quad (3)$$

Theo đầu bài $\nu_2(\text{HCl}) = 8,67 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ nên ta có thể dễ dàng xác định được tần số cơ sở của DCl:

$$\nu_1^2 = \nu_2^2 \frac{\mu_2}{\mu_1} \quad (4)$$

Mặt khác, ta cũng có thể xác định được khối lượng rút gọn μ_1 và μ_2 như sau:

$$\mu_1 = \frac{2 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 35 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{(2 + 35) \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 3,141 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\mu_2 = \frac{1 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 35 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{(1 + 35) \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1,627 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

Thay các giá trị μ_1 và μ_2 vào biểu thức (4) sẽ có:

$$\nu_1^2 = (8,67 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1})^2 \frac{1,627 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}{3,141 \cdot 10^{-27} \text{ kg}} = 38,69 \cdot 10^{26} \text{ s}^{-2}$$

hay

$$\nu_1 = 6,22 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

5.11. Đối với phân tử hai nguyên tử, hàm Morse có dạng:

$$V(r) = D_e \left[1 - e^{-\alpha(r-r_e)} \right]^2$$

Hãy chứng minh rằng:

a) Hàm Morse $V(r_e) = 0$ và $V(\infty) = D_e$.

b) Hằng số α trong hàm Morse là:

$$\alpha = \nu \left[\frac{2\pi^2 \mu}{D_e} \right]^{1/2}$$

Trả lời

a) Từ biểu thức của hàm Morse:

$$V(r) = D_e \left[1 - e^{-\alpha(r-r_e)} \right]^2$$

Chúng ta lần lượt thay các giá trị r tương ứng khi $r = r_e$ (khoảng cách giữa 2 hạt nhân ở trạng thái cân bằng) thì hàm $V(r_e)$ sẽ là:

$$V(r_e) = D_e \left[1 - e^{-\alpha(r_e-r_e)} \right]^2 = D_e [1 - e^0]^2 = D_e [1 - 1]^2 = 0$$

Khi $r = \infty$ thì hàm $V(\infty)$ sẽ là:

$$V(\infty) = D_e \left[1 - e^{-\alpha(\infty-r_e)} \right]^2 = D_e \left[1 - \frac{1}{e^{\alpha(\infty-r_e)}} \right]^2 = D_e [1 - 0]^2 = D_e$$

b) Với hàm Morse ta có thể khai triển dưới dạng:

$$V(r) = D_e \left[1 - 1 + \frac{\alpha(r-r_e)}{1!} - \frac{\alpha^2(r-r_e)^2}{2!} + \dots \right]^2$$

Khi các số hạng bậc cao trong biểu thức trên bị loại bỏ ta có thể viết:

$$V(r) = D_e \alpha^2 (r - r_e)^2 \quad (1)$$

Mặt khác, đối với phổ dao động, tần số có thể xác định thông qua hằng số lực k theo công thức cổ điển là:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

hay

$$k = 4\pi^2 \nu^2 \mu \quad (2)$$

và $V(r)$ được biểu diễn bằng biểu thức:

$$V(r) = \frac{1}{2} k x^2$$

Với x là độ dịch chuyển khỏi trạng thái cân bằng và $x = (r - r_e)$. Như vậy:

$$V(r) = \frac{1}{2} 4\pi^2 \nu^2 \mu (r - r_e)^2$$

$$\text{hay} \quad = 2\pi^2 \nu^2 \mu (r - r_e)^2 \quad (3)$$

So sánh phương trình (1) và (3), ta có:

$$D_e \alpha^2 (r - r_e)^2 = 2\pi^2 \nu^2 \mu (r - r_e)^2$$

$$D_e \alpha^2 = 2\pi^2 \nu^2 \mu$$

$$\alpha = \nu \left[\frac{2\pi^2 \mu}{D_e} \right]^{1/2} \quad (4)$$

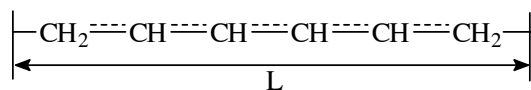
Đó là điều chúng ta cần chứng minh.

5.12. Áp dụng mô hình electron π chuyển động tự do trong giếng thế một chiều (dọc theo mạch cacbon liên hợp) cho phân tử liên hợp hexatrien hãy xác định số sóng $\tilde{\nu}$ theo cm^{-1} khi có sự chuyển dời 1 electron π từ mức năng lượng bị chiếm cao nhất lên mức năng lượng trống chưa bị chiếm thấp nhất; biết rằng độ dài liên kết trung bình C-C trong mạch là 1,4 Å.

Cho $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$; $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$.

Trả lời

Mô hình electron π chuyển động tự do trong giếng thế một chiều có thể hình dung như sau:



Theo lý thuyết, chiều dài của giếng thế là:

$$L = (N + 1)l_{CC}$$

Đối với phân tử hexatrien:

$$L = (6 + 1) \cdot 1,4 = 7 \cdot 1,4 \text{ \AA} = 9,8 \text{ \AA}$$

Để xác định số sóng $\tilde{\nu}$ trong phổ hấp thụ của phân tử này ta áp dụng công thức:

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu} \longrightarrow \tilde{\nu} = \frac{\Delta E}{hc}$$

Trước tiên ta phải xác định mức năng lượng trong hệ khảo sát. Chúng ta lại biết năng lượng đối với giếng thế một chiều được xác định theo hệ thức:

$$E = n^2 \frac{h^2}{8mL^2}$$

Do hệ có 6 electron π nên nó sẽ chiếm 3 mức năng lượng với 2 electron trên từng mức. Vậy năng lượng với $n_t = 3$ và $n_c = 4$ sẽ là:

$$\Delta E = 4^2 \frac{h^2}{8mL^2} - 3^2 \frac{h^2}{8mL^2} = 7 \frac{h^2}{8mL^2}$$

Thay các giá trị tương ứng vào hệ thức này ta có:

$$\Delta E = 7 \frac{(6,62 \cdot 10^{-34})^2}{8,9,1 \cdot 10^{-31} \cdot (9,8 \cdot 10^{-10})^2} = 4,387 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Từ giá trị ΔE tìm được ta dễ dàng xác định số sóng $\tilde{\nu}$ khi electron π chuyển từ mức năng lượng bị chiếm cao nhất (E_3) lên mức năng lượng trống chưa bị chiếm thấp nhất (E_4) là:

$$\tilde{\nu} = \frac{\Delta E}{hc}$$

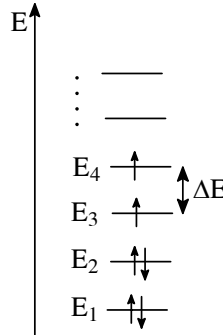
Thay các giá trị tương ứng vào

biểu thức trên ta thu được $\tilde{\nu}$:

$$\tilde{\nu} = \frac{4,387 \cdot 10^{-19}}{6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}$$

$$\tilde{\nu} = 2209282,45 \text{ m}^{-1}$$

$$\tilde{\nu} = 22092,82 \text{ cm}^{-1}$$



5.13. Từ một phổ thực nghiệm người ta thu được độ dài trung bình giữa hai vạch hấp thụ quay liên tiếp là $3,8626 \text{ cm}^{-1}$. Căn cứ vào giá trị này hãy xác định giá trị mômen quán tính và độ dài liên kết của phân tử CO.

Trả lời

Chúng ta biết rằng hằng số quay B có mối liên hệ với tần số quay bằng biểu thức:

$$\tilde{\nu} = 2B(J + 1)$$

Với $J = 0 \longrightarrow \tilde{\nu} = 2B$. Từ đó suy ra:

$$B = \frac{\tilde{\nu}}{2} = \frac{3,8626}{2} = 1,9313 \text{ cm}^{-1}$$

Mặt khác, ta lại biết tương quan giữa B và mômen quán tính I theo biểu thức:

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I c} \longrightarrow I = \frac{h}{8\pi^2 B c}$$

Thay các giá trị tương ứng vào ta có:

$$I = \frac{6,62 \cdot 10^{-34}}{8(3,14)^2 \cdot 1,913 \cdot 3 \cdot 10^{10}} = 1,45 \cdot 10^{-46} \text{ kg.m}^2$$

Muốn tính độ dài liên kết của phân tử CO, trước tiên ta tính khối lượng rút gọn của phân tử này.

$$\mu = \frac{m_C \cdot m_O}{m_C + m_O}$$

hay

$$\mu_{CO} = \frac{12 \cdot 10^{-3} \cdot 16 \cdot 10^{-3}}{28 \cdot 10^{-3} + 16 \cdot 10^{-3}} = 1,139 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

Áp dụng biểu thức $I = \mu r^2$ hay

$$r^2 = \frac{I}{\mu} = \frac{1,45 \cdot 10^{-46} \text{ kg.m}^2}{1,139 \cdot 10^{-26} \text{ kg}} = 1,273 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$$

$$r = 1,128 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 1,128 \text{ \AA}$$

5.14. Người ta ghi được $\tilde{\nu}$ của dải hấp thụ hồng ngoại đối với khí HCl là 2885 cm^{-1} . Hãy tính hằng số lực cho liên kết trong phân tử HCl.

Cho biết H = 1,008; Cl = 35,45.

Trả lời

Năng lượng hấp thụ photon là:

$$\varepsilon = h\nu = hc\tilde{\nu}$$

$$\varepsilon = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s} (2885 \text{ cm}^{-1} \cdot 3 \cdot 10^{10} \text{ m.s}^{-1}) = 5,731 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

Khối lượng rút gọn của HCl là:

$$\mu_{HCl} = \frac{1,008 \cdot 10^{-3} \cdot 35,45 \cdot 10^{-3}}{36,458 \cdot 10^{-3}} \frac{1}{6,02 \cdot 10^{23}} \frac{\text{kg/mol}}{\text{mol}^{-1}} = 1,628 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

Mặt khác, ta lại biết:

$$\Delta\varepsilon = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Ở đây, quá trình hấp thụ ở trạng thái cơ bản ứng với bước chuyển từ $v = 0$ lên $v = 1$.
 Vậy:

$$\Delta\varepsilon = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

hay

$$k = \frac{\varepsilon^2 \cdot \mu}{\hbar^2}$$

Thay các giá trị bằng số ta có:

$$k = \frac{(5,731 \cdot 10^{-20})^2 \cdot 1,628 \cdot 10^{-27}}{(1,05 \cdot 10^{-34})^2} = 485 \text{ N.m}^{-1}$$

5.15. Hãy cho biết tỉ số giữa spin proton ở mức năng lượng thấp so với mức năng lượng cao là bao nhiêu, biết rằng ở 25°C cường độ của từ trường ngoài là 2 T.

Cho $g_N = 5,585$; $\beta_N = 5,051 \cdot 10^{-27} \text{ J.T}^{-1}$; $k = 1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$.

Trả lời

Để tính được tỉ số giữa spin ứng với mức năng lượng thấp so với cao, trước tiên, ta phải tìm hiệu giữa 2 mức năng lượng ΔE .

$$\Delta E = g_N \cdot \beta_N \cdot H_0$$

Thay các số vào ta có:

$$\Delta E = 5,585 \cdot 5,051 \cdot 10^{-27} \cdot 2 = 5,642 \cdot 10^{-26} \text{ J}$$

Mặt khác, sự phân bố Boltzmann được tính theo hệ thức:

$$\frac{N_1}{N_0} = \exp\left[\frac{-\Delta E}{kT}\right]$$

trong đó: N_1 : số spin ứng với năng lượng cao;

N_0 : số spin ứng với năng lượng thấp;

k : hằng số Boltzmann;

T : nhiệt độ tuyệt đối.

Biểu thức trên có thể viết cho phù hợp với tỉ số đầu bài muốn hỏi sẽ là:

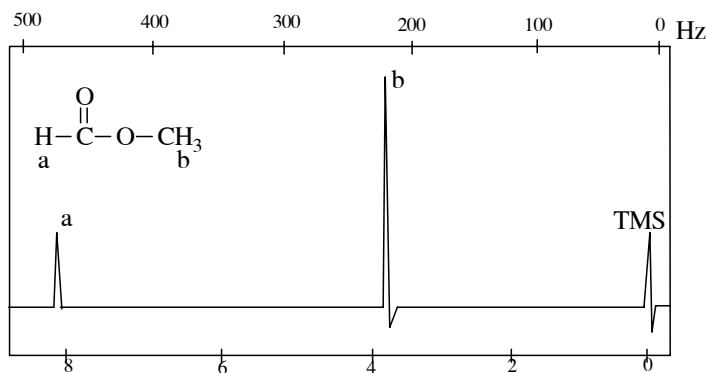
$$\frac{N_0}{N_1} = \exp\left[\frac{\Delta E}{kT}\right]$$

Thay các số liệu tương ứng vào biểu thức này ta rút ra tỉ số cần tìm:

$$\frac{N_0}{N_1} = \exp\left[\frac{5,642 \cdot 10^{-26} \text{ J}}{1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}\right] = 1,000014$$

5.16. Người ta ghi phổ NMR của hợp chất este metyl fomat trên máy 60 MHz và thu được phổ đồ như sau:

Căn cứ vào phổ đồ này, hãy tính độ chuyển dịch hoá học δ cho 2 pic a và b theo thang ppm.



Trả lời

Dựa vào phổ đồ ở trên ta dễ dàng tính được độ chuyển dịch hoá học cho pic a và b như sau:

Đối với pic a, ta dùng thước đo được vị trí ứng với 180 Hz, rồi từ đó suy ra độ chuyển dịch hoá học là:

$$\delta_a = \left(\frac{180 \text{ Hz}}{60 \text{ MHz}}\right) \times 10^6 = 3,0 \text{ ppm}$$

Cũng bằng cách tương tự ta cũng tính được độ chuyển dịch hoá học cho pic b là:

$$\delta_b = \left(\frac{230 \text{ Hz}}{60 \text{ MHz}}\right) \times 10^6 = 3,83 \text{ ppm}$$

Về mặt cường độ của pic b và pic a cùng phản ánh khá rõ nét: pic b ứng với nhóm CH_3 tương ứng với 3 proton nên cường độ lớn gấp 3 lần cường độ đối với pic a chỉ có 1 proton duy nhất.

5.17. Ở dòng cường độ từ trường ngoài là 1,65 T, người ta đã ghi được tần số tách giữa các proton trong nhân benzen và chất chuẩn là tetrametylsilan là 510,5 Hz. Hãy tính độ chuyển dịch hoá học δ trong trường hợp này bằng bao nhiêu ?

$$\text{Cho } g_N = 5,585; \quad \beta_N = 5,051 \cdot 10^{-27} \text{ J T}^{-1}$$

Trả lời

Chúng ta biết rằng độ chuyển dịch hoá học được tính theo hệ thức:

$$\delta = \frac{\nu_x - \nu_{\text{TMS}}}{\nu_o} \cdot 10^6 \text{ (ppm)} \quad (1)$$

$$\text{Theo đầu bài } \nu_x - \nu_{\text{TMS}} = 510,5 \text{ Hz} \quad (2)$$

Còn ν_o được tính theo hệ thức:

$$\nu_o = \frac{g_N \beta_N H}{h} \quad (3)$$

Thay các giá trị ν_o và $\nu_x - \nu_{\text{TMS}}$ ở (3) và (2) vào biểu thức (1) sẽ dẫn tới:

$$\delta = \frac{(\nu_x - \nu_{\text{TMS}}) \cdot h}{g_N \beta_N H} \cdot 10^6 \quad (4)$$

Thay các giá trị tương ứng vào (4) ta có:

$$\delta = \frac{510,5 \cdot s^{-1} \cdot 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot s \cdot 10^6}{5,585 \cdot 5,0508 \cdot 10^{-27} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1} \cdot 1,65 \text{ T}} \text{ (ppm)} = 7,250 \text{ ppm}$$

5.18. Khảo sát phổ quay dao động đối với phân tử HCl^{35} người ta thu được các vạch phổ hấp thụ cơ bản ứng với các số sóng sau: 2927, 2906, 2866, 2847 cm^{-1} . Hãy xác định độ dài liên kết của phân tử khảo sát theo Å.

Trả lời

Chúng ta biết năng lượng dao động E_{dd} cho một dao động không điều hoà được xác định theo biểu thức:

$$E_{dd} = E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) hc \tilde{\nu}_o - \left(v + \frac{1}{2} \right) hc x \tilde{\nu}_o \quad (1)$$

trong đó: $c \tilde{\nu}_o = \nu_o$ là tần số dao động cơ bản;

x là hằng số không điều hoà.

Để thuận tiện cho phép tính chúng ta giả thiết sự không điều hoà của dao động được bỏ qua sẽ dẫn đến năng lượng tổng cộng là:

$$E = E_{dd} + E_q = \left(v + \frac{1}{2}\right)hc \tilde{\nu}_o + \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \quad (2)$$

I là mômen quán tính.

Đối với bước chuyển của dao động quay xảy ra đồng thời tuân theo quy tắc chọn lựa từ $v \rightarrow v'$ và $J \rightarrow J' (\pm 1)$ ta có biểu thức:

$$\Delta E = \Delta E_{dd} + \Delta E_q = hc \tilde{\nu}_o + \frac{2h^2}{8\pi^2 I} m \quad (3)$$

ở đây: m nhận giá trị $\pm 1; \pm 2; \pm 3 \dots$

Từ biểu thức (3) ta dễ dàng tìm được tần số dưới dạng số sóng:

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_o + \frac{h}{4\pi^2 Ic} m \quad (4)$$

Trong biểu thức (4) số hạng thứ nhất $\tilde{\nu}_o$ chỉ rõ là vạch cơ bản trung tâm; số hạng thứ hai ứng với cấu trúc quay tương ứng.

Khi m dương ta có nhánh vạch R ứng với số sóng 2927 và 2906 cm^{-1} so với $\tilde{\nu}_o$.

Khi m âm ta có nhánh vạch P ứng với số sóng 2866 và 2847 cm^{-1} so với vạch trung tâm $\tilde{\nu}_o$.

Tính độ dài liên kết

Từ phương trình (4) ta dễ dàng thiết lập hệ phương trình bậc nhất để xác định $\tilde{\nu}_o$ và I (về nguyên tắc ta có thể chọn một trong 2 nhóm vạch R và P). Ví dụ ta chọn nhóm vạch R (chuyển về cùng đơn vị SI).

$$2,906.10^5 = \tilde{\nu}_o + \frac{6,62.10^{-34}}{4.(3,14)^2 . I . 3.10^8} \quad (+1) \quad (5)$$

$$2,927.10^5 = \tilde{\nu}_o + \frac{6,62.10^{-34}}{4.(3,14)^2 . I . 3.10^8} \quad (+2)$$

Giải hệ phương trình (5) ta dễ dàng tìm được:

$$\tilde{\nu}_o = 2,885.10^5 \text{ m}^{-1}$$

$$I = 2,665.10^{-47} \text{ kg.m}^2$$

Mặt khác, ta lại biết quan hệ giữa I và r được biểu diễn bằng hệ thức:

$$I = \mu.r^2 = \frac{m_H.m_{Cl}}{m_H + m_{Cl}} .r^2$$

$$r = \sqrt{I \cdot \frac{m_H + m_{Cl}}{m_H.m_{Cl}}} = \sqrt{2,665.10^{-47} \cdot \frac{(1,008 + 35).6,02.10^{23}}{(1,008.35).10^{-3}}} = 1,292.10^{-10} \text{ m} = 1,29 \text{ \AA}$$

5.19.Người ta biết số sóng $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) phổ hấp thụ tương ứng với sự biến thiên của số lượng tử dao động v đối với ion ClO^- được liệt kê trong bảng dưới đây:

4	5	6	7	8
32945	33402	33839	34261	34664
	35056	...		

v	14	15	18	19	20
$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	36627	36874	37425	37567	37689

Từ các số liệu nêu trên hãy tính năng lượng phân li D theo kJ/mol của hợp chất khảo cứu khi v từ trạng thái cơ bản ($v = 0$) lên trạng thái cao hơn.

Trả lời

Năng lượng dao động của phân tử được viết dưới dạng:

$$\varepsilon_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 x h\nu_e + \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 y h\nu_e - \dots \quad (1)$$

trong đó: ν_e - tần số cân bằng của dao động;

h - hằng số Planck;

x, y - hằng số không điều hoà của dao động.

Hiệu năng lượng $\Delta\varepsilon_{v \rightarrow (v+1)}$ có thể tính dựa vào biểu thức (1) qua một số phép biến đổi sẽ là:

$$\Delta\varepsilon_{v \rightarrow (v+1)} = \left[1 - 2(v+1)x + 3\left(v^2 + 2v + \frac{13}{12}\right)y \right] \quad (2)$$

Mặt khác, theo định luật Planck ta có:

$$\Delta\varepsilon_{v \rightarrow (v+1)} = h\nu$$

ν - tần số ánh sáng bị hấp thụ khi chuyển dời.

Năng lượng phân li D được xem là tổng các gia số biến đổi, nghĩa là:

$$D = \sum \Delta \varepsilon_{v \rightarrow (v+1)} = h \sum_{v=0} v \quad (4)$$

Khi quang tử (photon) ánh sáng hấp thụ từng lượng nhỏ thì tổng trong trường hợp này chuyển sang dạng vi phân.

Vi phân phương trình (1) sẽ có:

$$\varepsilon_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 h\nu_e x + \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 h\nu_e y = h\nu$$

$$\varepsilon_v = \left[\left(v + \frac{1}{2}\right) - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 x - \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 y \right] h\nu_e = h\nu$$

$$\frac{d\varepsilon}{dv} = \left[1 - 2\left(v + \frac{1}{2}\right)x + 3\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 y \right] h\nu_e = h\nu$$

$$\frac{1}{h} \frac{d\varepsilon}{dv} = \left[1 - 2\left(v + \frac{1}{2}\right)x + 3\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 y \right] \nu_e = \nu$$

hay

$$d\varepsilon = h\nu dv \quad (5)$$

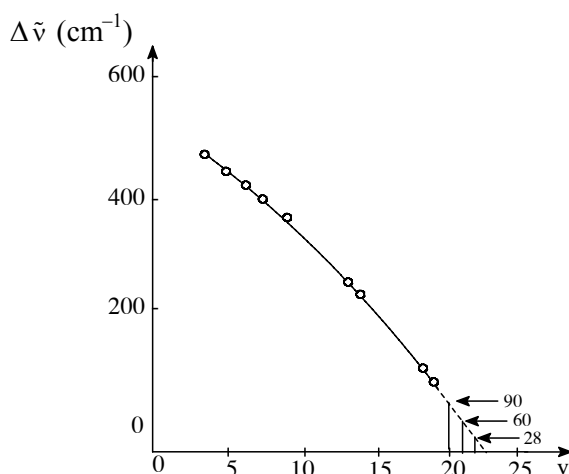
Tích phân (5) sẽ có:

$$D = \int d\varepsilon = h \int_{\infty} \nu dv \quad (6)$$

Từ (6) ta dễ dàng xây dựng đồ thị giữa ν và $\tilde{\nu}_{v \rightarrow (v+1)}$. Để dễ dàng lập đồ thị ta lập bảng sau:

ν	$\tilde{\nu}_{0 \rightarrow \nu} = \frac{\nu_{0 \rightarrow \nu}}{c} \quad (\text{cm}^{-1})$	$\tilde{\nu}_{\nu \rightarrow (\nu+1)} = \frac{\nu_{\nu \rightarrow (\nu+1)}}{c} \quad (\text{cm}^{-1})$
4	32945	457
5	33402	437
6	33839	422
7	34261	403
8	34664	392
9	35056	⋮
⋮	⋮	267
13	36360	247
14	36627	
15	36874	
⋮	⋮	⋮
18	37425	144
19	37569	120
20	37689	

Từ các số liệu thu được ở bảng này chúng ta xây dựng được đường cong phụ thuộc giữa số lượng tử dao động v và $\Delta \tilde{\nu}$ (xem hình vẽ).



Dựa vào đường cong xây dựng được chúng ta cũng có thể làm phép ngoại suy (đường gạch gạch---) phía ngoài giá trị $v = 20$.

Như vậy, khi $v = 20, 21, 22$ thì giá trị $\Delta \tilde{\nu}$ ($\tilde{\nu}_v \rightarrow (v+1)$) sẽ là 90, 60, 28 cm^{-1} . Vậy năng lượng phân li trong trường hợp này sẽ là:

$D = 37689$ (ứng dụng $v = 20$) + Các giá trị ngoại suy

$$D = 37689 + 90 + 60 + 28 = 37867 \text{ cm}^{-1} = 3,7867 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1}.$$

Giá trị này được chuyển về đơn vị J/mol sẽ là:

$$D = 3,7867 \cdot 10^5 \times 3 \cdot 10^8 \times 6,624 \cdot 10^{-34} \times 6,02 \cdot 10^{23} = 453,2 \text{ kJ/mol}$$

Kết quả thu được giá trị 453,2 kJ/mol là năng lượng phân li của ion ClO^- ở trạng thái cơ bản.

5.20. Khi thêm một lượng dư thuốc thử hữu cơ naphthazarin (dẫn xuất của naphthaquinon) vào dung dịch có chứa ion thori thì thu được dung dịch màu với việc hình thành phức theo tỉ lệ thori : thuốc thử là 1 : 2. Kết quả đo mật độ quang bằng phương pháp so màu ở 2 bước sóng 570 và 620 nm ứng với 3 nồng độ khác nhau (độ dày của cuvet là 1 cm, giả sử toàn bộ ion thori đều tạo thành phức) được liệt kê ở bảng sau:

Nồng độ thori (mol/ l)	$13,9 \cdot 10^{-6}$	$34,7 \cdot 10^{-6}$	$55,5 \cdot 10^{-6}$
Phần trăm độ truyền qua ở 570 nm	62,4	30,4	15,2
Phần trăm độ truyền qua ở 620 nm	49,6	16,7	5,7

- Hãy chỉ rõ trong khoảng nồng độ đã cho, định luật Lambert-Beer vẫn được tôn trọng.
- Xác định độ hấp thụ mol đối với phức hình thành.

Trả lời

Chúng ta biết rằng khi chùm ánh sáng đơn sắc đi qua dung dịch với độ dày 1 cm thì định luật Lambert-Beer được biểu diễn qua hệ thức:

$$I_t = I_0 \cdot e^{-kc}$$

hay

$$\ln \frac{I_t}{I_0} = -kc$$

$$\lg \frac{I_t}{I_0} = -\frac{kc}{2,303}$$

trong đó: $\frac{I_t}{I_0}$ là độ truyền qua, còn $\frac{I_t}{I_0} \times 100$ là phần trăm truyền qua.

k là hằng số; C- nồng độ.

Với các số liệu đã cho ở đầu bài ta tính giá trị $\lg \frac{I_t}{I_0}$ ở từng bước sóng, ứng với các nồng độ khác nhau. Kết quả được ghi ở bảng sau:

Nồng độ thori (mol/l)	$13,9 \cdot 10^{-6}$	$34,7 \cdot 10^{-6}$	$55,5 \cdot 10^{-6}$
$\lg \frac{I_t}{I_0}$ ở 570 nm	- 0,2068	- 0,5100	- 0,8182
$\lg \frac{I_t}{I_0}$ ở 620 nm	- 0,3045	- 0,7773	- 1,2441

Với các số liệu này ta xây dựng đồ thị phụ thuộc giữa $\lg \frac{I_t}{I_0}$ và nồng độ C (hình vẽ).

Kết quả thu được cả hai đường thẳng ứng với $\lambda = 570$ và 620 nm chứng tỏ định luật Lambert-Beer được tôn trọng.

b) Dựa vào đồ thị ta tính độ hấp thụ mol ε theo hệ số góc $-\frac{k}{2,303}$. Quả vậy:

$$\text{+) Ở } 570 \text{ nm: } -\frac{k}{2,303} = -\frac{0,8182}{55,5 \cdot 10^{-6}}$$

$$\varepsilon = \frac{k}{2,303} = 14740$$

$$\begin{aligned} \text{+) Ở } 620 \text{ nm: } \quad -\frac{k}{2,303} &= -\frac{1,2441}{55,5 \cdot 10^{-6}} \\ \varepsilon &= \frac{k}{2,303} = 22420 \end{aligned}$$

Như vậy, độ hấp thụ mol ε ở 570 nm là 14740 và ở 620 nm là 22420.

5.21.a) Trong phổ NMR người ta nhận thấy proton chuyển động ngược với từ trường mạnh phía ngoài có giá trị là 10 T. Hãy xác định hiệu năng lượng $\Delta\varepsilon$ trong trường hợp này.

b) Cho biết tần số bức xạ khi proton chuyển động ứng với giá trị $\Delta\varepsilon$ đã xác định được.

Cho $g_N = 5,5857$; $\mu_N = 5,0508 \cdot 10^{-27} \text{ c.s}^{-1} \cdot \text{m}^2$.

Trả lời

a) Áp dụng biểu thức để tính hiệu giữa hai mức năng lượng là:

$$\Delta\varepsilon = g_N \beta_N H_0$$

Trước khi thay số vào biểu thức này ta cần phải chuyển đơn vị Tesla (T) của từ trường ngoài về hệ đơn vị SI:

$$\begin{aligned} 1 \text{ T} &= 1 \text{ N} \cdot \text{c}^{-1} \cdot (\text{m/s})^{-1} = 1 \text{ N} \cdot \text{c}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{c}^{-1} \cdot \text{s} \\ &= 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{c}^{-1} \cdot \text{s} = 1 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{c}^{-1} \cdot \text{s} \end{aligned}$$

Thay các giá trị bằng số vào biểu thức trên sẽ dẫn đến:

$$\Delta\varepsilon = 5,5857 \times 5,0508 \cdot 10^{-27} \text{ c.s}^{-1} \cdot \text{m}^2 \times 10 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{c}^{-1} \cdot \text{s} = 2,8 \cdot 10^{-25} \text{ J}$$

b) Từ biểu thức cơ bản $\Delta\varepsilon = h\nu$ ta dễ dàng xác định được tần số bức xạ khi proton chuyển động trong từ trường. Quả vậy:

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{\Delta\varepsilon}{h} = \frac{2,8 \cdot 10^{-25} \text{ J}}{6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}} \\ \nu &= 4,2 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Thông thường tần số được chuyển về đơn vị Hz, vậy giá trị ν của bức xạ là:

$$\nu = 420 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} = 420 \cdot 10^6 \text{ Hz}$$

hay

$$\nu = 420 \text{ MHz}$$

5.22. Khi chiếu chùm ánh sáng với bước sóng $\lambda = 3000 \text{ \AA}$ qua một dung dịch gồm axit oxalic và uranyl thì thấy phản ứng quang hoá xảy ra. Kết quả thực nghiệm cho thấy trung bình 1 photon bị hấp thụ làm chuyển hoá 0,57 phân tử axit oxalic.

Hãy xác định năng lượng bức xạ cần thiết để phân huỷ 1 mol axit oxalic.

Trả lời

Áp dụng định luật Planck:

$$\varepsilon = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Chúng ta có thể xác định năng lượng cho 1 photon là:

$$\varepsilon = \frac{6,625 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8}{3000 \cdot 10^{-10}} = 6,625 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Theo đầu bài, để phân huỷ 0,57 phân tử axit oxalic ta phải cần 1 photon. Vậy để phân huỷ 1 mol axit oxalic ta phải cần $\frac{N_A}{0,57}$ photon. Quả vậy, năng lượng trong trường hợp này sẽ là:

$$\varepsilon = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \times 6,625 \cdot 10^{-19}}{0,57} = 7 \cdot 10^5 \text{ J}$$

5.23. Người ta biết khi thực hiện một phản ứng quang hợp thì phải chiếu một chùm ánh sáng đơn sắc. Đối với trường hợp khi tạo thành 1 phân tử sản phẩm quang hợp có $\Delta H = 468,16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ thì cần 8 photon ứng với bước sóng $\lambda = 6000 \text{ \AA}$.

Hãy xác định hiệu suất chuyển quang năng thành hoá năng.

Trả lời

Muốn xác định được hiệu suất chuyển quang năng thành hoá năng chúng ta phải tính được năng lượng để tạo ra 1 mol sản phẩm.

Trước tiên ta tính năng lượng của 1 photon.

$$\varepsilon = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,625 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8}{6 \cdot 10^3 \cdot 10^{-10}} = 3,3 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Năng lượng ứng với 8 photon là:

$$\varepsilon = 3,3 \cdot 10^{-19} \times 8 = 26,4 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

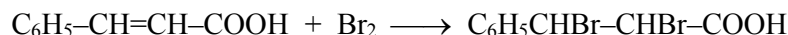
Năng lượng cần thiết để tạo ra 1 mol sản phẩm quang hợp là:

$$E = 26,4 \cdot 10^{-19} \times 6,02 \cdot 10^{23} = 1590 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Theo đầu bài, phản ứng quang hoá khảo sát có hiệu ứng nhiệt là 468,16 kJ/mol. Vậy hiệu suất chuyển hoá quang năng thành hoá năng là:

$$\varphi = \frac{468,16}{1590} \times 100 = 29,4\%$$

5.24. Phương trình phản ứng brom hoá axit xinamic xảy ra ở 30°C như sau:



Khi chiếu bức xạ với bước sóng $\lambda = 435,8 \text{ nm}$ có cường độ $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ J.s}^{-1}$ trong khoảng thời gian 1105 s thì lượng brom giảm 0,075 mmol.

Hãy xác định hiệu suất lượng tử φ , biết dung dịch hấp thụ 80% năng lượng của bức xạ đi qua.

Trả lời

Muốn tính hiệu suất lượng tử của phản ứng quang hoá chúng ta phải tính được số phân tử brom đã tham gia phản ứng brom hoá và số photon bị hấp thụ trong quá trình phản ứng. Thật vậy, theo định luật Planck ta dễ dàng xác định được năng lượng của 1 photon.

$$\varepsilon = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,625 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8}{435,8 \cdot 10^{-9}} = 4,54 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Mặt khác, số photon bị hấp thụ trong 1105 s ứng với cường độ $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ J.s}^{-1}$ sẽ là:

$$n_{\text{hv}} = \frac{1,4 \cdot 10^{-3} \times 1105 \times 0,8}{4,54 \cdot 10^{-19}} = 2,74 \cdot 10^{18}$$

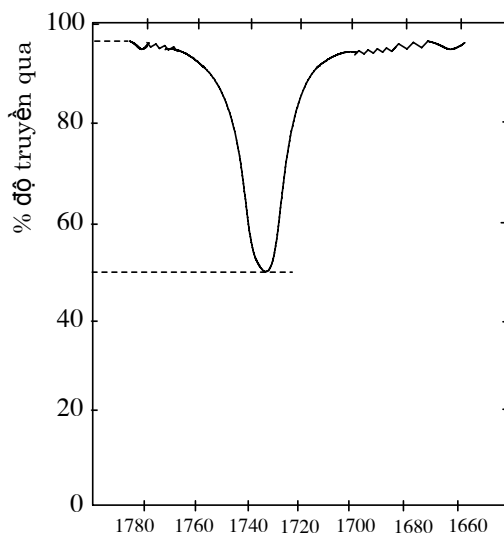
Chúng ta cũng có thể tính được số phân tử brom đã tham gia phản ứng là:

$$n_{\text{Br}_2} = 0,75 \cdot 10^{-3} \times 6,023 \cdot 10^{23} = 45,2 \cdot 10^{18}$$

Từ kết quả tính được ở trên, hiệu suất lượng tử đối với phản ứng brom hoá sẽ là:

$$\varphi = \frac{n_{\text{Br}_2}}{n_{\text{hv}}} = \frac{45,2 \cdot 10^{18}}{2,74 \cdot 10^{18}} = 16,5$$

5.25. Trong phổ hấp thụ hồng ngoại (IR), tần số hấp thụ của nhóm cacbonyl C=O trong các hợp chất xeton, andehit, axit cacboxylic, este... được xem là tần số đặc trưng. Kết quả ghi phổ thực nghiệm cho hợp chất 2-butanon trong dung dịch CCl_4 có $\nu_{\text{C=O}} = 5,8 \mu\text{m}$ hay 1724 cm^{-1} (xem hình bên).



Hãy xác định hệ số hấp thụ mol phân tử ứng với tần số nói trên, biết rằng nồng độ của dung dịch nghiên cứu là 0,089 M, chiều dày của cuvet là 0,1 mm.

Trả lời

Dựa vào phổ đồ thực nghiệm (xem hình) ta dễ dàng xác định được cường độ hấp thụ $I_0 = 98$ và $I = 49$ (ứng với cực đại $\nu = 1724 \text{ cm}^{-1}$). Từ các giá trị này chúng ta cũng tính được phần trăm truyền qua bị hấp thụ ứng với dải hấp thụ của nhóm C=O. Cụ thể là:

$$\frac{I_0}{I} = \frac{98}{49} = 2 \quad \text{hay} \quad \ln \frac{I_0}{I} = 0,69$$

Nồng độ dung dịch :

$$C = M \times 1000 \text{ l.m}^{-3} = 0,089 \text{ mol.l}^{-1} \times 1000 \text{ l.m}^{-3} = 89 \text{ mol.m}^{-3}$$

Độ dày cuvet là:

$$\ell = 0,100 \text{ mm} = 1,0 \times 10^{-4} \text{ m}^{-3}$$

Áp dụng biểu thức của định luật Beer-Lambert ta có thể xác định hệ số hấp thụ mol phân tử như sau:

$$k = \frac{1}{c \cdot \ell} \ln \frac{I_0}{I}$$

Thay số vào ta có:

$$k = \frac{0,69}{89 \text{ mol.m}^{-3} \times 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3} = 77,5 \text{ mol}^{-1}$$

5.3 Bài tập chưa có lời giải

5.26. Hãy tính 2 giá trị đầu tiên của mức năng lượng quay cho phân tử hydro và giá trị mômen động lượng tương ứng với hai mức năng lượng này. Cho biết giá trị mômen quán tính bằng $4,602 \cdot 10^{-48} \text{ kg.m}^2$.

$$\text{ĐS. Mức ở } \ell = 0 \Rightarrow E_q = 0; L = 0$$

$$\text{Mức ở } \ell = 1 \Rightarrow E_q = 2,41 \cdot 10^{-21} \text{ J}; M = 1,49 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$$

5.27. Một vi hạt chuyển động được xem như một dao động tử điều hoà. Hãy xác định giá trị hằng số lực của dao động này biết rằng vi hạt có khối lượng bằng $1,33 \cdot 10^{-25} \text{ kg}$ và hiệu giữa mức năng lượng liền kề là $4,82 \cdot 10^{-21} \text{ J}$.

$$\text{ĐS. } 278 \text{ N.m}^{-1}$$

5.28. Trong phân tử HI, nguyên tử H quay quanh nguyên tử I cố định lấy làm tâm quay trên cùng một mặt phẳng được xem như là một hệ quay tử cứng nhắc. Hãy:

a) Xác định giá trị năng lượng quay (J) cho 4 mức ở phân tử này.

b) Tính tần số quay (s^{-1}) ứng với các mức năng lượng trên. Cho biết:

$$H = 1,008; \quad I = 126,90; \quad r_{HI} = 1,6 \text{ \AA}.$$

Đ.S.

J	0	1	2	3
E (J). 10^{-22}	0	2,62	7,86	15,72
ν (s^{-1}). 10^{11}	0	3,95	11,86	23,72

5.29. Một quả bóng bằng thép có $m = 10$ gam lăn trên nền nhà bằng phẳng có chiều rộng 10 cm với tốc độ $3,3 \text{ cm.s}^{-1}$.

Hãy xác định số lượng tử ứng với mức năng lượng tịnh tiến của dao động điều hoà này.

$$\text{Đ.S.} \quad n = 0,995 \cdot 10^{29} \approx 1,0 \cdot 10^{29}$$

5.30. Cho biết hiệu năng lượng giữa hai mức năng lượng quay đối với phân tử CS là $3,246 \cdot 10^{-23} \text{ J}$.

Hãy xác định độ dài liên kết (\AA) giữa C và S.

Biết rằng $m_C = 12,0 \text{ g/mol}$; $m_S = 32,0 \text{ g/mol}$.

$$\text{Đ.S.} \quad \ell_{C-S} = 1,538 \text{ \AA}$$

5.31. Giả sử phân tử HCl được xem như một hệ quay tử cứng nhắc. Giữa H và Cl có độ dài $\ell = 1,28 \text{ \AA}$. Hãy xác định giá trị năng lượng quay thấp nhất đối với phân tử này.

Cho $H = 1,01$; $Cl = 35,0$.

$$\text{Đ.S.} \quad E_{q_0} = 0$$

$$E_{q_1} = 4,17 \cdot 10^{-23} \text{ J}$$

5.32. Xét phân tử $H^{37}Cl$. Hãy xác định khối lượng rút gọn cho phân tử này và tính mômen quán tính của chúng, biết độ dài liên kết của phân tử khảo sát $r = 1,27 \text{ \AA}$.

$$\text{Đ.S.} \quad 1,16 \cdot 10^{-27} \text{ kg}; 1,88 \cdot 10^{-47} \text{ kg.m}^2$$

5.33. Xác định năng lượng dao động và hằng số lực đối với phân tử $H^{35}Cl$ biết rằng tần số dao động cơ bản đối với phân tử này tìm được là $8,67 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$.

$$\text{Đ.S.} \quad 5,7 \cdot 10^{20} \text{ J}; \quad 4,83 \cdot 10^2 \text{ N.m}^{-1}$$

5.34. Tính giá trị manheton hạt nhân đối với proton β_N .

Cho $m_p = 1,6726 \cdot 10^{-27}$ kg

ĐS. $5,0508 \cdot 10^{-27} \text{ J.T}^{-1}$

5.35. Hãy xác định tần số cộng hưởng của electron độc thân xảy ra trong từ trường $H_0 = 0,3 \text{ T}$

Cho $g = 2$; $\beta = 9,274 \cdot 10^{-34} \text{ J.T}^{-1}$

ĐS. $8,4 \cdot 10^9 \text{ Hz}$;

5.36. Người ta đã ghi nhận được kết quả đo phổ cho phân tử $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ như sau:

Tần số bước chuyển ứng với $J = 0 \rightarrow 1$ là 49170 MHz ;

Tần số dao động cơ bản là 1285 cm^{-1} .

a) Tính độ dài liên kết cho phân tử khảo sát.

b) Xác định hằng số lực của phân tử này.

ĐS. a) $\ell_{\text{C-S}} = 1,54 \text{ \AA}$

b) $k = 8,51 \cdot 10^2 \text{ N.m}^{-1}$

5.37. Biết khoảng cách trung bình giữa C và O trong phân tử CO là $1,2 \text{ \AA}$, hằng số lực là $1,9 \cdot 10^3 \text{ N.m}^{-1}$. Hãy:

a) Xác định độ dài bước sóng của vạch đầu tiên với giả thiết chỉ có phổ quay mà thôi.

b) Tính bước sóng của dải phổ dao động cơ bản biết rằng phân tử được xem như một dao động điều hoà.

ĐS. a) $\lambda_q = 2,93 \cdot 10^{-3} \text{ m}$

b) $\lambda_{\text{dd}} = 4,62 \text{ \mu m}$

5.38. Cho các giá trị số sóng $\tilde{\nu}$ ứng với số lượng tử dao động v ở trạng thái cơ bản đối với phân tử H_2 như sau:

v	1	2	3	4	5	9
$\tilde{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	4162	8085	11779	15248	18488	29123

v	10	11	12	13	14
----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------

$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	31150	32888	34307	35355	35976
-----------------------------------	-------	-------	-------	-------	-------

Hãy xác định năng lượng phân li liên kết theo kJ/mol

ĐS. $D = 431,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$

5.39. Trong phổ hấp thụ hồng ngoại người ta đã xác định được tần số dao động cơ bản cho phân tử ¹H³⁵Cl là $8,67.10^{13}$ Hz.

a) Cho biết năng lượng ứng với tần số nói trên là bao nhiêu J ?

b) Hằng số lực trong trường hợp này sẽ có giá trị bằng số là bao nhiêu?

ĐS. a) $5,7.10^{20}$ J

b) $4,83.10^2 \text{ N.m}^{-1}$

5.40. Sử dụng các số liệu cho dưới đây để xác định tần số hấp thụ NMR cho các hạt nhân ²H, ¹⁹F và ²⁹Si; biết cường độ từ trường là 2 T.

Hạt nhân	Spin (I)	Mômen từ (μ) (manheton hạt nhân)
² H	1	1,21
¹⁹ H	$\frac{1}{2}$	4,55
²⁹ Si	$\frac{1}{2}$	-0,96

1 manheton hạt nhân = $5,050.10^{-27} \text{ J.T}^{-1}$

ĐS. $\nu = 1,31.10^7 \text{ Hz}$ đối với ²H

$\nu = 8,01.10^7 \text{ Hz}$ đối với ¹⁹F

$\nu = 1,69.10^7 \text{ Hz}$ đối với ²⁹Si

5.41. Hãy xác định cường độ từ trường trong phổ NMR để có thể đạt được tần số bước chuyển là 60 MHz cho nguyên tử F.

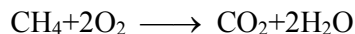
Cho biết $g_N = 5,257$; $\beta_N = 5,0508.10^{-27} \text{ J.T}^{-1}$

ĐS. $H_0 = 1,4973 \text{ T}$

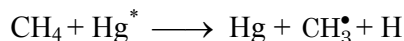
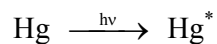
5.42. Trong phổ NMR, hãy tính manheton hạt nhân cho proton.

ĐS. $\beta_N = 5,0508.10^{-27} \text{ J.T}^{-1}$

5.43. Phản ứng oxi hoá CH₄ bằng oxi xảy ra theo phương trình



Sự hoạt hoá được tiến hành theo cách sau:



Các gốc CH_3^\bullet phản ứng với oxi cho hỗn hợp sản phẩm CO_2 , CO và HCOH . Sản phẩm cơ bản là CO_2 . Lượng CH_4 đã phân huỷ là $6,1 \cdot 10^{14}$ phân tử. s^{-1} ; năng lượng chiếu sáng là $8,7 \cdot 10^3$ $\text{erg} \cdot \text{s}^{-1}$; nhiệt độ thí nghiệm là 298 K; bước sóng do ánh sáng phát ra là 2537 Å. Từ các số liệu nêu trên hãy tính hiệu suất lượng tử của phản ứng.

ĐS. $\varphi = 0,55$

5.44. Một bình thạch anh chứa hỗn hợp 10% clo trong benzen được chiếu sáng ứng với bước sóng $\lambda = 313$ nm trong vòng 35 phút. Sản phẩm thu được là hexaclo-xiclohexan. Hiệu suất lượng tử $\varphi = 55,35$; năng lượng đi qua bình phản ứng chứa benzen nguyên chất là $4,681 \cdot 10^8$ erg; còn năng lượng đi qua bình phản ứng trong thời gian nêu trên là $0,425 \cdot 10^8$ erg. Tính lượng $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ thu được sau phản ứng.

ĐS. 1,8g $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$