

Spin của electron và nguyên lý Pauli

Lý Lê

Ngày 12 tháng 1 năm 2010

Tóm tắt nội dung

Thông thường, một electron được đặc trưng bởi năm số lượng tử là n, l, m_l, s và m_s . Chúng ta đã tìm hiểu khá kĩ ba số lượng tử đầu. Trong phần này, chúng ta sẽ khảo sát hai số lượng tử liên quan đến spin của electron là s, m_s . Từ đó, chúng ta rút ra một nguyên lý rất quan trọng cho các hệ vi mô nhiều hạt đó là nguyên lý Pauli.

1 Spin của electron

Khái niệm *spin* và *mô-men từ* của electron được đưa ra bởi Goudsmith và Uhlenbeck vào năm 1925 nhằm để giải thích sự tách các vạch phổ phát xạ của nguyên tử. Theo đó:

Mỗi electron có một mô-men góc riêng được gọi là mô-men góc spin hay đơn giản là spin S và một mô-men từ M_S với độ lớn của chúng được xác định bởi

$$|S| = \frac{1}{2}\hbar; \quad |M_S| = |e|\frac{\hbar}{2m_e} \quad (1)$$

Theo nhà vật lí người Pháp A. M. Ampere, các điện tích khi chuyển động sẽ sinh ra từ trường. Dựa vào đó, George Uhlenbeck và Samuel Goudsmit nhận thấy rằng chỉ có một loại chuyển động đặc biệt của electron mới tạo ra được những tính chất từ phù hợp với các số liệu đo được từ thực nghiệm đó là chuyển động tự quay, hay còn gọi là spin. Hai ông đã viết một bài báo ngắn, với kết luận "các electron vừa quay vừa tự quay." Theo đó, các electron luôn luôn quay với một tốc độ cố định và không bao giờ thay đổi. Spin của electron không phải là một trạng thái chuyển động nhất thời như đối với những vật quen thuộc mà vì một nguyên nhân nào đó khiến cho chúng tự quay. Spin của electron là một tính chất nội tại, cố hữu giống như khối lượng và điện tích của nó. Nếu một electron không có spin thì nó không còn là một electron nữa.

Như đã biết, trong cơ học lượng tử, mỗi thuộc tính vật lý sẽ được mô tả bởi một toán tử Hermitian tương ứng. Tương tự các toán tử mô-men góc orbital $\widehat{L}^2, \widehat{L}_x, \widehat{L}_y, \widehat{L}_z$, chúng ta có các toán tử mô-men góc spin cho một hạt là $\widehat{S}^2, \widehat{S}_x, \widehat{S}_y, \widehat{S}_z$. Toán tử \widehat{S}^2 là bình phương độ lớn mô-men góc spin tổng của một hạt; \widehat{S}_z là toán tử cho thành phần z của mô-men góc spin. Ta có

$$\widehat{S}^2 = \widehat{S}_x^2 + \widehat{S}_y^2 + \widehat{S}_z^2 \quad (2)$$

Các toán tử mô-men góc spin cũng tuân theo các qui luật giao hoán như các toán tử mô-men góc orbital, nghĩa là

$$[\widehat{S}_x, \widehat{S}_y] = i\hbar\widehat{S}_z; \quad [\widehat{S}_y, \widehat{S}_z] = i\hbar\widehat{S}_x; \quad [\widehat{S}_z, \widehat{S}_x] = i\hbar\widehat{S}_y \quad (3)$$

và

$$[\widehat{S}^2, \widehat{S}_x] = [\widehat{S}^2, \widehat{S}_y] = [\widehat{S}^2, \widehat{S}_z] = 0 \quad (4)$$

Dựa vào phương pháp toán tử bậc thang cho mô-men góc, ta xác định được các đặc trị của \widehat{S}^2 như sau

$$S^2 = s(s+1)\hbar^2 \quad (s = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots) \quad (5)$$

và các đặc trị của \widehat{S}_z là

$$S_z = m_s\hbar \quad (m_s = -s, -s+1, \dots, s-1, s) \quad (6)$$

Số lượng tử s được gọi là spin của một hạt. Về mặt lý thuyết, s có thể nhận các giá trị nguyên và bán nguyên bất kì nhưng trong thực tế, các electron chỉ nhận một giá trị s duy nhất là $s = \frac{1}{2}$. Mỗi loại hạt vi mô sẽ nhận một giá trị s riêng. Ví dụ, electron, proton và neutron có spin $s = \frac{1}{2}$; photon và deuteron (hạt nhân 2H) có spin $s = 1$. Những hạt với spin nguyên được gọi là **boson**; các hạt với spin bán nguyên được gọi là **fermion**.

Như vậy, độ lớn của mô-men góc spin tổng của một electron là

$$S = \sqrt{s(s+1)}\hbar = \sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)}\hbar = \frac{1}{2}\sqrt{3}\hbar \quad (7)$$

Tương ứng với $s = \frac{1}{2}$, chúng ta có hai giá trị m_s

$$m_{s_1} = +\frac{1}{2}; \quad m_{s_2} = -\frac{1}{2}$$

Do đó, có thể có hai đặc trị của \widehat{S}_z là $+\frac{1}{2}\hbar$ và $-\frac{1}{2}\hbar$. Chúng ta kí hiệu các đặc hàm spin của electron tương ứng với các đặc trị này là α và β

$$\alpha = \alpha(m_s); \quad \beta = \beta(m_s) \quad (8)$$

Nghĩa là các đặc hàm spin là những hàm theo số lượng tử spin m_s . Như vậy, ta có

$$\widehat{S}_z\alpha = +\frac{1}{2}\hbar\alpha; \quad \widehat{S}_z\beta = -\frac{1}{2}\hbar\beta \quad (9)$$

Vì $[\widehat{S}^2, \widehat{S}_z] = 0$ nên \widehat{S}^2 có chung đặc hàm với \widehat{S}_z ; nghĩa là

$$\widehat{S}^2\alpha = \frac{3}{4}\hbar^2\alpha; \quad \widehat{S}^2\beta = \frac{3}{4}\hbar^2\beta \quad (10)$$

Điều kiện chuẩn hóa của hàm sóng Φ với các biến số liên tục là tích phân toàn phần $|\Phi|^2$ bằng đơn vị

$$\int |\Phi|^2 d\tau = 1$$

Tuy nhiên, vì biến m_s của đặc hàm spin chỉ nhận hai giá trị rời rạc là $+\frac{1}{2}$ và $-\frac{1}{2}$ nên điều kiện chuẩn hóa của các đặc hàm spin là

$$\sum_{m_s} |\alpha(m_s)|^2 = 1; \quad \sum_{m_s} |\beta(m_s)|^2 = 1 \quad (11)$$

Các đặc hàm α và β trực giao với nhau vì chúng là những đặc hàm chung của toán tử Hermitian \widehat{S}_z với các đặc trị khác nhau

$$\sum_{m_s} \alpha^*(m_s)\beta(m_s) = 0 \quad (12)$$

Như vậy, để thỏa mãn (11) và (12), ta có thể lấy

$$\begin{aligned} \alpha\left(\frac{1}{2}\right) &= 1; & \alpha\left(-\frac{1}{2}\right) &= 0 \\ \beta\left(\frac{1}{2}\right) &= 0; & \beta\left(-\frac{1}{2}\right) &= 1 \end{aligned}$$

Trạng thái ứng với $s = \frac{1}{2}, m_s = \frac{1}{2}$ được gọi là *spin-up*; trạng thái ứng với $s = \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2}$ được gọi là *spin-down*.

Hàm sóng hoàn chỉnh của một hạt gồm thành phần không gian (orbital) và yếu tố spin được biểu diễn như sau

$$\Phi(q, t, m_s) \quad (13)$$

Điều kiện để chuẩn hóa $\Phi(q, t, m_s)$ là

$$\sum_{m_s=-s}^s \int |\Phi(q, t, m_s)|^2 d\tau = 1 \quad (14)$$

Như vậy, chúng ta thấy hàm sóng của một electron không những phụ thuộc vào các thành phần tọa độ x, y, z mà còn phụ thuộc vào trạng thái spin của nó. Do đó, ta có thể xem hàm sóng của một electron là tích của hàm tọa độ và hàm spin

$$\psi(x, y, z)g(m_s) \quad (15)$$

với $g(m_s)$ là một trong hai hàm α hoặc β , phụ thuộc vào $m_s = \frac{1}{2}$ hay $m_s = -\frac{1}{2}$; hoặc tổng quát hơn là hàm tổ hợp tuyến tính

$$\chi = c_\alpha \alpha + c_\beta \beta \quad (16)$$

trong đó c_α và c_β là những hằng số. Điều kiện chuẩn hóa χ cho ta

$$|c_\alpha|^2 + |c_\beta|^2 = 1 \quad (17)$$

Toán tử Hamiltonian không ảnh hưởng lên hàm spin nên chúng ta có

$$\hat{H} [\psi(x, y, z)g(m_s)] = g(m_s) \hat{H} [\psi(x, y, z)] = E [\psi(x, y, z)g(m_s)] \quad (18)$$

Nghĩa là các giá trị năng lượng không thay đổi khi chúng ta cộng thêm yếu tố spin vào. Tuy nhiên, thay vì một trạng thái $\psi(x, y, z)$, chúng ta có đến hai trạng thái $\psi(x, y, z)\alpha$ và $\psi(x, y, z)\beta$. Như vậy, nếu xét đến yếu tố spin thì bậc suy biến của một electron ở mức năng lượng n sẽ là $2n^2$ thay vì n^2 . Ví dụ, ở trạng thái cơ bản, nguyên tử hydro được mô tả bởi hai hàm sóng

$$\psi(\alpha) = \psi_{100}g(m_{s_1}) = \psi_{100}\alpha$$

$$\psi(\beta) = \psi_{100}g(m_{s_2}) = \psi_{100}\beta$$

Trạng thái thứ nhất ứng với electron có spin-up; trạng thái thứ hai là spin-down. Một hàm sóng đầy đủ như trên được gọi là một *spin-orbital*.

2 Sự không phân biệt các hạt đồng nhất

Trong thế giới vi mô, nếu các hạt trong cùng một hệ có các thuộc tính như khối lượng hay điện tích khác nhau, chúng ta có thể dễ dàng phân biệt được chúng. Tuy nhiên, khi hai hạt hoàn toàn giống nhau, chúng ta không thể dựa vào sự di chuyển để phân biệt chúng như đối với các hạt vĩ mô. Bởi vì theo nguyên lý bất định chúng ta không thể xác định được một cách chính xác đường đi của các hạt vi mô.

Xét một hệ gồm hai electron được mô tả bởi hàm sóng

$$\psi = \psi(q_1, q_2) \quad (19)$$

Trong đó, q_1 và q_2 là tọa độ và trạng thái spin của electron 1 và electron 2

$$\begin{aligned} q_1 &= x_1, y_1, z_1, m_{s_1} \\ q_2 &= x_2, y_2, z_2, m_{s_2} \end{aligned}$$

Xác suất tìm thấy electron 1 trong khu vực thể tích vô cùng nhỏ dV_1 và electron 2 trong khu vực thể tích vô cùng nhỏ dV_2 là

$$P = \left| \psi(q_1, q_2) \right|^2 dV_1 dV_2 = \psi^*(q_1, q_2) \psi(q_1, q_2) dV_1 dV_2 \quad (20)$$

Nếu bỏ qua tương tác giữa hai electron, ta có thể viết hàm sóng $\psi(q_1, q_2)$ dưới dạng tích của hai hàm sóng một electron. Khi đó, hàm mật độ xác suất của hai electron bằng tích của hai hàm mật độ xác suất một electron

$$\left| \psi(q_1, q_2) \right|^2 = \left| \psi(q_1) \right|^2 \left| \psi(q_2) \right|^2 \quad (21)$$

Vì hai electron là những hạt hoàn toàn giống nhau nên xác suất tìm thấy electron 1 trong khu vực dV_1 và electron 2 trong khu vực dV_2 phải bằng xác suất tìm thấy electron 2 trong khu vực dV_1 và electron 1 trong khu vực dV_2

$$\left| \psi(q_1, q_2) \right|^2 = \left| \psi(q_2, q_1) \right|^2 \quad (22)$$

Từ đó, ta có

$$\psi(q_1, q_2) = \pm \psi(q_2, q_1) \quad (23)$$

Nếu $\psi(q_1, q_2) = \psi(q_2, q_1)$, ta nói hàm sóng **đối xứng** (symmetric) ứng với sự hoán vị hai electron. Ngược lại, nếu $\psi(q_1, q_2) = -\psi(q_2, q_1)$, ta nói hàm sóng **phản xứng** (antisymmetric) ứng với sự hoán vị hai electron. Như vậy, bên cạnh yêu cầu đơn trị, liên tục và khả tích bình phương, hàm sóng của

hệ nhiều electron cần phải đối xứng hoặc phản xứng khi hoán vị hai electron bất kì. Sau đây, chúng ta khảo sát kĩ hơn vấn đề này.

Gọi \widehat{P}_{12} là toán tử trao đổi, nó hoán vị tất cả các tọa độ và spin của hạt thứ nhất với các tọa độ và spin của hạt thứ hai. Đối với hệ hai hạt, ta có

$$\widehat{P}_{12}\psi(q_1, q_2) = \psi(q_2, q_1) \quad (24)$$

Ví dụ, đối với hệ gồm electron 1 ở orbital $1s$ với spin-up và electron 2 ở orbital $2s$ với spin-down, ta có

$$\widehat{P}_{12} \left[1s_{(1)}\alpha_{(1)}2s_{(2)}\beta_{(2)} \right] = 1s_{(2)}\alpha_{(2)}2s_{(1)}\beta_{(1)} \quad (25)$$

Từ (24), ta có

$$\widehat{P}_{12} \left[\widehat{P}_{12}\psi(q_1, q_2) \right] = \widehat{P}_{12}\psi(q_2, q_1) \quad (26)$$

$$\Rightarrow \widehat{P}_{12}^2\psi(q_1, q_2) = \psi(q_1, q_2) \quad (27)$$

Như vậy

$$\widehat{P}_{12}^2 = 1 \quad (28)$$

Gọi ω_i và c_i là các đặc hàm và đặc trị của \widehat{P}_{12}

$$\widehat{P}_{12}\omega_i = c_i\omega_i \quad (29)$$

Ta có

$$\widehat{P}_{12}^2\omega_i = c_i\widehat{P}_{12}\omega_i \quad (30)$$

với $\widehat{P}_{12}^2 = 1$ và $\widehat{P}_{12}\omega_i = c_i\omega_i$, ta suy ra

$$\omega_i = c_i^2\omega_i \quad (31)$$

$$\Rightarrow c_i^2 = 1 \quad \Rightarrow c_i = \pm 1 \quad (32)$$

Nếu ω_+ là đặc hàm của \widehat{P}_{12} với đặc trị $+1$, ta có

$$\widehat{P}_{12}\omega_+(q_1, q_2) = (+1)\omega_+(q_1, q_2) \quad (33)$$

hay

$$\omega_+(q_2, q_1) = \omega_+(q_1, q_2) \quad (34)$$

Một hàm có tính chất không thay đổi khi hoán vị tọa độ và spin của hạt thứ nhất với hạt thứ hai, giống như hàm ω_+ , thì được gọi là hàm **đối xứng**. Đối với trường hợp $c_i = -1$, ta có

$$\omega_-(q_2, q_1) = -\omega_-(q_1, q_2) \quad (35)$$

Hàm ω_- như trên được gọi là hàm **phản xứng**.

Đối với hệ gồm n hạt giống nhau được mô tả bởi

$$\psi = \psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_n) \quad (36)$$

thì toán tử trao đổi \widehat{P}_{ij} được xác định như sau

$$\widehat{P}_{ij}\psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_n) = \psi(q_1, \dots, q_j, \dots, q_i, \dots, q_n) \quad (37)$$

Các đặc trị của \widehat{P}_{ij} cũng giống như các đặc trị của \widehat{P}_{12} là $+1$ và -1 .

Vì các hạt giống nhau không thể phân biệt được nên hai hàm sóng

$$\psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_n) \text{ và } \psi(q_1, \dots, q_j, \dots, q_i, \dots, q_n)$$

phải tương ứng với một trạng thái của hệ. Theo nguyên lí chồng chất, hai hàm sóng ứng với một trạng thái liên hệ với nhau qua hằng số c như sau

$$\psi(q_1, \dots, q_j, \dots, q_i, \dots, q_n) = c\psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_n)$$

Do đó

$$\widehat{P}_{ij}\psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_n) = c\psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_n) \quad (38)$$

Phương trình trên cho thấy ψ là đặc hàm của \widehat{P}_{ij} với đặc trị là c . Vì \widehat{P}_{ij} chỉ có hai đặc trị là $+1$ và -1 nên hàm sóng của một hệ nhiều hạt giống nhau phải là hàm đối xứng hoặc hàm phản xứng ứng với sự hoán vị hai hạt giống nhau tùy ý. Thực tế các electron chỉ nhận hàm phản xứng là hàm sóng. Từ đó, cơ học lượng tử có thêm một định đề nữa: *Hàm sóng của một hệ nhiều electron phải phản xứng khi hoán vị hai electron bất kì*. Định đề này được gọi là **nguyên lý Pauli**, theo tên nhà vật lý Wolfgang Pauli.

Những nghiên cứu của Pauli cho thấy hàm sóng của hệ gồm nhiều hạt giống nhau có spin bán nguyên (các hạt fermion) là hàm phản xứng; hàm sóng của hệ gồm nhiều hạt giống nhau có spin nguyên (các hạt boson) là hàm đối xứng. Ta có yêu cầu của hàm phản xứng

$$\psi(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n) = -\psi(q_2, q_1, q_3, \dots, q_n) \quad (39)$$

Giả sử electron 1 và electron 2 có cùng tọa độ và spin; nghĩa là

$$x_1 = x_2; \quad y_1 = y_2; \quad z_1 = z_2; \quad m_{s_1} = m_{s_2}$$

hay $q_1 = q_2$. Do đó, phương trình (39) trở thành

$$\begin{aligned} \psi(q_1, q_1, q_3, \dots, q_n) &= -\psi(q_1, q_1, q_3, \dots, q_n) \\ 2\psi(q_1, q_1, q_3, \dots, q_n) &= 0 \\ \psi(q_1, q_1, q_3, \dots, q_n) &= 0 \end{aligned}$$

Phương trình trên cho thấy xác suất để tìm thấy hai electron với cùng spin (giá trị m_s giống nhau) tại cùng một điểm trong không gian là bằng zero. Vì ψ là hàm liên tục nên điều này cũng có nghĩa là xác suất để hai electron có cùng spin tiến lại gần nhau là rất bé. Như vậy, yêu cầu hàm sóng phản xứng buộc hai electron cùng spin không thể ở gần nhau. Ví dụ, hai electron trong nguyên tử He , nếu một electron đang ở gần hạt nhân thì electron còn lại có khuynh hướng ở xa hạt nhân tại thời điểm đó. Chúng ta đôi khi gọi khu vực xung quanh một electron là *hố Coulomb* (Coulomb hole) vì trong khu vực này xác suất tìm thấy electron khác là rất nhỏ.

3 Nguyên tử Heli

Sau đây, chúng ta sẽ khảo sát nguyên tử He ở trạng thái cơ bản và một số trạng thái kích thích trên quan điểm của nguyên lý Pauli, nghĩa là có xét đến yếu tố spin của electron. Trong phép gần đúng thấp nhất, hàm sóng orbital của He ở trạng thái cơ bản là tích của hai hàm sóng $1s$

$$\psi(1, 2) = 1s_{(1)}1s_{(2)} \quad (40)$$

Đây là hàm đối xứng ứng với sự hoán vị hai electron. Nguyên lý Pauli yêu cầu hàm sóng toàn phần của nguyên tử nhiều electron phải phản xứng (đổi dấu) khi hoán vị hai electron bất kì. Để có hàm sóng spin-orbital phản xứng, ta phải kết hợp hàm orbital đối xứng trên với một hàm spin phản xứng.

Chúng ta dùng kí hiệu α_i để chỉ trạng thái spin-up của electron i ; β_i để chỉ trạng thái spin-down của electron i . Như vậy, với hệ hai electron, có thể có 4 đặc hàm spin như sau

$$\alpha_{(1)}\alpha_{(2)}; \quad \beta_{(1)}\beta_{(2)}; \quad \alpha_{(1)}\beta_{(2)}; \quad \beta_{(1)}\alpha_{(2)}$$

Ta thấy hàm thứ ba và hàm thứ tư đã vi phạm tính không phân biệt các hạt đồng nhất còn hàm thứ nhất và thứ hai thì không. Hơn nữa, nếu thực hiện sự hoán vị electron 1 với electron 2, ta thấy hai hàm đầu đối xứng; trong khi đó hai hàm sau không đối xứng cũng không phản xứng. Do đó, chúng không được chấp nhận vì chúng ta cần hàm spin phản xứng. Để giải quyết khó khăn này, ta sử dụng hàm spin tổ hợp tuyến tính sau

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\alpha_{(1)}\beta_{(2)} \pm \beta_{(1)}\alpha_{(2)}\right) \quad (41)$$

với $\frac{1}{\sqrt{2}}$ là hằng số chuẩn hóa. Trong hai hàm spin trên thì

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\alpha_{(1)}\beta_{(2)} + \beta_{(1)}\alpha_{(2)}\right)$$

là hàm đối xứng. Thật vậy, nếu hoán vị electron thứ nhất với electron thứ hai, ta có

$$\begin{aligned}\widehat{P}_{12}\left[\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\alpha_{(1)}\beta_{(2)}+\beta_{(1)}\alpha_{(2)}\right)\right] &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\alpha_{(2)}\beta_{(1)}+\beta_{(2)}\alpha_{(1)}\right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\alpha_{(1)}\beta_{(2)}+\beta_{(1)}\alpha_{(2)}\right)\end{aligned}$$

Đặc trị của \widehat{P}_{12} trong trường hợp này là +1. Ngược lại

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\alpha_{(1)}\beta_{(2)}-\beta_{(1)}\alpha_{(2)}\right)$$

là hàm phản xứng

$$\begin{aligned}\widehat{P}_{12}\left[\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\alpha_{(1)}\beta_{(2)}-\beta_{(1)}\alpha_{(2)}\right)\right] &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\alpha_{(2)}\beta_{(1)}-\alpha_{(1)}\beta_{(2)}\right) \\ &= -\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\alpha_{(1)}\beta_{(2)}-\beta_{(1)}\alpha_{(2)}\right)\end{aligned}$$

vì đặc trị của \widehat{P}_{12} trong trường hợp này là -1. Tóm lại, bốn đặc hàm spin cho hai electron là

$$\alpha_{(1)}\alpha_{(2)} \quad \beta_{(1)}\beta_{(2)} \quad \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\alpha_{(1)}\beta_{(2)}+\beta_{(1)}\alpha_{(2)}\right) \quad \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\alpha_{(1)}\beta_{(2)}-\beta_{(1)}\alpha_{(2)}\right)$$

Trong bốn hàm spin cho hai electron, ba hàm đều đối xứng khi hoán vị hai electron. Do đó, trong phép gần đúng thấp nhất, hàm sóng phản xứng của *He* ở trạng thái cơ bản bao gồm yếu tố spin có dạng

$$\Phi^{(0)} = 1s_{(1)}1s_{(2)} \times \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\alpha_{(1)}\beta_{(2)}-\beta_{(1)}\alpha_{(2)}\right) \quad (42)$$

Ta thấy, hàm $\Phi^{(0)}$ trên là phản xứng khi hoán vị electron 1 với electron 2, đúng như yêu cầu của nguyên lí Pauli

$$\begin{aligned}\widehat{P}_{12}\left[1s_{(1)}1s_{(2)}\left(\alpha_{(1)}\beta_{(2)}-\beta_{(1)}\alpha_{(2)}\right)\right] &= 1s_{(2)}1s_{(1)}\left(\alpha_{(2)}\beta_{(1)}-\beta_{(2)}\alpha_{(1)}\right) \\ &= -1s_{(1)}1s_{(2)}\left(\alpha_{(1)}\beta_{(2)}-\beta_{(1)}\alpha_{(2)}\right)\end{aligned}$$

Khi nguyên tử *He* ở trạng thái kích thích với một electron ở orbital 1s và một electron ở orbital 2s thì hàm sóng orbital chính xác bậc zero là

$$\psi^{(0)}(1,2) = 1s_{(1)}2s_{(2)} \quad \psi^{(0)}(2,1) = 1s_{(2)}2s_{(1)} \quad (43)$$

Tuy nhiên, hai hàm này thì không đối xứng cũng không phản xứng khi hoán vị hai electron. Vì vậy, nó không thể kết hợp với một trong bốn hàm spin của hai electron để cho ta hàm spin-orbital phản xứng. Trong trường hợp này, ta phải xây dựng hàm orbital có tính đối xứng (hoặc phản xứng) bằng cách tổ hợp tuyến tính

$$\phi = c_1\psi^{(0)}(1, 2) + c_2\psi^{(0)}(2, 1) \quad (44)$$

Điều kiện chuẩn hóa ϕ là tổng bình phương các hệ số khai triển bằng đơn vị

$$c_1^2 + c_2^2 = 1 \quad (45)$$

Mặt khác, vì các electron là những hạt đồng nhất nên tỉ lệ đóng góp của $\psi^{(0)}(1, 2)$ và $\psi^{(0)}(2, 1)$ vào trạng thái chồng chất (44) phải bằng nhau. Do đó, ta có

$$c_1^2 = c_2^2 \quad (46)$$

Như vậy, ta có hai hàm tổ hợp tuyến tính

$$\phi = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1s_{(1)}2s_{(2)} \pm 1s_{(2)}2s_{(1)} \right) \quad (47)$$

Trong đó, hàm

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1s_{(1)}2s_{(2)} + 1s_{(2)}2s_{(1)} \right) \quad (48)$$

đối xứng với sự hoán vị hai electron nên sẽ được kết hợp với hàm spin phản xứng, cho ta hàm spin-orbital phản xứng

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(1s_{(1)}2s_{(2)} + 1s_{(2)}2s_{(1)} \right) \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\alpha_{(1)}\beta_{(2)} - \beta_{(1)}\alpha_{(2)} \right)$$

Ngược lại, hàm

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1s_{(1)}2s_{(2)} - 1s_{(2)}2s_{(1)} \right)$$

phản xứng với sự hoán vị hai electron nên sẽ được kết hợp với ba hàm spin đối xứng, cho ta các hàm spin-orbital phản xứng

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1s_{(1)}2s_{(2)} - 1s_{(2)}2s_{(1)} \right) \alpha_{(1)}\alpha_{(2)} \\ & \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1s_{(1)}2s_{(2)} - 1s_{(2)}2s_{(1)} \right) \beta_{(1)}\beta_{(2)} \\ & \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1s_{(1)}2s_{(2)} - 1s_{(2)}2s_{(1)} \right) \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\alpha_{(1)}\beta_{(2)} + \beta_{(1)}\alpha_{(2)} \right) \end{aligned}$$

Tương tự, khi một electron ở orbital $1s$ và một electron ở orbital $2p_x$, ta cũng có bốn hàm spin-orbital phản xứng. Như vậy, nguyên tử He ở trạng thái kích thích với cấu hình electron $1s^12p^1$ có 12 trạng thái vì phân lớp p có đến ba orbital $2p_x$, $2p_y$ và $2p_z$.

4 Nguyên lý loại trừ Pauli

Đối với nguyên tử có hai electron như He , hàm sóng bậc zero được xây dựng dựa vào hai hàm sóng $1s$ của nguyên tử giống hydro

$$\psi_{He}^{(0)} = 1s_{(1)}1s_{(2)}$$

Giả sử hàm sóng bậc zero ở trạng thái cơ bản của nguyên tử có nhiều hơn hai electron cũng được xây dựng theo phương pháp như trên. Ví dụ, hàm sóng với nguyên tử có 3 electron như Li , ta có

$$\psi_{Li}^{(0)} = 1s_{(1)}1s_{(2)}1s_{(3)} \quad (49)$$

Năng lượng gần đúng bậc zero

$$E_{Li}^{(0)} = -3 \frac{1}{1^2} \left(\frac{Z^2 e'^2}{2a_0} \right) = -27 \times \frac{e'^2}{2a_0} = -27 \times (13,606 \text{ eV}) = -367,4 \text{ eV}$$

Trong phép gần đúng bậc nhất, ta có

$$E'_{Li} = \left\langle \psi_{Li}^{(0)} \left| \hat{H}'_{Li} \right| \psi_{Li}^{(0)} \right\rangle \quad (50)$$

với

$$\hat{H}'_{Li} = \frac{e'^2}{r_{12}} + \frac{e'^2}{r_{23}} + \frac{e'^2}{r_{13}} \quad (51)$$

Do đó

$$\begin{aligned} E'_{Li} &= \left\langle \psi_{Li}^{(0)} \left| \frac{e'^2}{r_{12}} \right| \psi_{Li}^{(0)} \right\rangle + \left\langle \psi_{Li}^{(0)} \left| \frac{e'^2}{r_{23}} \right| \psi_{Li}^{(0)} \right\rangle + \left\langle \psi_{Li}^{(0)} \left| \frac{e'^2}{r_{13}} \right| \psi_{Li}^{(0)} \right\rangle \\ &= 3 \left\langle \psi_{Li}^{(0)} \left| \frac{e'^2}{r_{12}} \right| \psi_{Li}^{(0)} \right\rangle \end{aligned}$$

Mặt khác, ta có

$$\begin{aligned} \left\langle \psi_{Li}^{(0)} \left| \frac{e'^2}{r_{12}} \right| \psi_{Li}^{(0)} \right\rangle &= \int \int \int \left(1s_{(1)}1s_{(2)}1s_{(3)} \right)^* \frac{e'^2}{r_{12}} \left(1s_{(1)}1s_{(2)}1s_{(3)} \right) dv_1 dv_2 dv_3 \\ &= \int \int \left(1s_{(1)}1s_{(2)} \right)^* \frac{e'^2}{r_{12}} \left(1s_{(1)}1s_{(2)} \right) dv_1 dv_2 \int 1s_{(3)}^* 1s_{(3)} dv_3 \\ &= \left\langle 1s_{(1)}1s_{(2)} \left| \frac{e'^2}{r_{12}} \right| 1s_{(1)}1s_{(2)} \right\rangle \times \left\langle 1s_{(3)} \left| 1s_{(3)} \right\rangle \right. \\ &= \left\langle 1s_{(1)}1s_{(2)} \left| \frac{e'^2}{r_{12}} \right| 1s_{(1)}1s_{(2)} \right\rangle \\ &= \frac{5Z}{4} \left(\frac{e'^2}{2a_0} \right) \end{aligned}$$

vì

$$\langle 1s_{(3)} | 1s_{(3)} \rangle = 1$$

Từ đó, ta tính được

$$E'_{Li} = 3 \frac{5Z}{4} \left(\frac{e'^2}{2a_0} \right) = 153,1 \text{ eV} \quad (52)$$

Như vậy năng lượng của Li ở trạng thái cơ bản trong phép gần đúng bậc nhất như sau

$$E_{Li}^{(0)} + E'_{Li} = -367,4 \text{ eV} + 153,1 \text{ eV} = -214,3 \text{ eV}$$

Nếu áp dụng phương pháp biến phân và dùng hàm thử là

$$\phi = 1s_{(1)}1s_{(2)}1s_{(3)}$$

ta được

$$\begin{aligned} \xi &= \langle 1s_{(1)}1s_{(2)}1s_{(3)} | \left(\widehat{H}_{Li}^{(0)} + 3 \frac{e'^2}{r_{12}} \right) | 1s_{(1)}1s_{(2)}1s_{(3)} \rangle \\ &= E_{Li}^{(0)} + E'_{Li} = -214,3 \text{ eV} \end{aligned}$$

Theo nội dung của phương pháp biến phân, giá trị ξ tính được dựa vào hàm thử phải lớn hơn hoặc bằng giá trị năng lượng thật của Li ở trạng thái cơ bản. Thực nghiệm cho thấy giá trị năng lượng thật của Li ở trạng thái cơ bản là $-203,5 \text{ eV}$. Nghĩa là kết quả tính đã vi phạm nguyên lí biến phân. Do đó, chúng ta không thể theo cách như trên để xây dựng hàm sóng cho những nguyên tử có nhiều hơn 2 electron.

Lỗi của chúng ta nằm ở chỗ đã không tính đến yếu tố spin và nguyên lí Pauli. Hàm sóng giả sử $1s_{(1)}1s_{(2)}1s_{(3)}$ là hàm đối xứng khi hoán vị hai electron bất kì. Để có hàm spin-orbital phản xứng ta phải nhân nó với một hàm spin phản xứng. Tuy nhiên, thực tế chúng ta không thể xây dựng được một hàm spin phản xứng cho 3 electron. Sau đây chúng ta sẽ chứng minh kết luận này.

Gọi f, g, h là các hàm sóng đại diện cho electron 1, electron 2 và electron 3. Chúng ta bắt đầu bằng hàm tích sau

$$f_{(1)}g_{(2)}h_{(3)} \quad (53)$$

Thực hiện phép hoán vị 2 electron bất kì trong số 3 electron ta được thêm 5 hàm sau

$$f_{(2)}g_{(1)}h_{(3)}; \quad f_{(3)}g_{(2)}h_{(1)}; \quad f_{(1)}g_{(3)}h_{(2)}; \quad f_{(3)}g_{(1)}h_{(2)}; \quad f_{(2)}g_{(3)}h_{(1)}$$

Hàm tổ hợp tuyến tính của 6 hàm trên có dạng

$$c_1 f_{(1)} g_{(2)} h_{(3)} + c_2 f_{(2)} g_{(1)} h_{(3)} + c_3 f_{(3)} g_{(2)} h_{(1)} + c_4 f_{(1)} g_{(3)} h_{(2)} \\ + c_5 f_{(3)} g_{(1)} h_{(2)} + c_6 f_{(2)} g_{(3)} h_{(1)} \quad (54)$$

Ta có

$$\widehat{P}_{12} f_{(1)} g_{(2)} h_{(3)} = f_{(2)} g_{(1)} h_{(3)}$$

Do đó, để (54) trở thành một đặc hàm của \widehat{P}_{12} với đặc trị -1 , theo yêu cầu hàm phản xứng, thì $c_2 = -c_1$. Tương tự, ta có

$$\widehat{P}_{13} f_{(1)} g_{(2)} h_{(3)} = f_{(3)} g_{(2)} h_{(1)}$$

$$\widehat{P}_{23} f_{(1)} g_{(2)} h_{(3)} = f_{(2)} g_{(3)} h_{(2)}$$

$$\widehat{P}_{12} f_{(3)} g_{(2)} h_{(1)} = f_{(3)} g_{(1)} h_{(2)}$$

$$\widehat{P}_{12} f_{(1)} g_{(3)} h_{(2)} = f_{(2)} g_{(3)} h_{(1)}$$

nên $c_3 = -c_1$, $c_4 = -c_1$ và $c_5 = -c_3 = c_1$, $c_6 = -c_4 = c_1$. Như vậy, hàm tổ hợp tuyến tính được viết theo c_1 như sau

$$c_1 \left[f_{(1)} g_{(2)} h_{(3)} - f_{(2)} g_{(1)} h_{(3)} - f_{(3)} g_{(2)} h_{(1)} - f_{(1)} g_{(3)} h_{(2)} \right. \\ \left. + f_{(3)} g_{(1)} h_{(2)} + f_{(2)} g_{(3)} h_{(1)} \right] \quad (55)$$

Chúng ta giả sử các hàm f, g, h trực giao với nhau và hệ số c_1 được chọn sao cho (55) chuẩn hóa. Nhân (55) với hàm liên hợp phức của nó rồi lấy tích phân toàn phần chúng ta sẽ thấy tất cả tích phân của hai hàm khác nhau bằng zero; tích phân của hai hàm giống hệt nhau bằng đơn vị

$$\begin{aligned} \left\langle f_{(i)} g_{(j)} h_{(k)} \middle| f_{(i)} g_{(j)} h_{(k)} \right\rangle &= 1 & (i = j = k) \\ &= 0 & (i \neq j; i \neq k; j \neq k) \end{aligned}$$

Từ đó, ta có

$$\left\langle (55) \middle| (55) \right\rangle = |c_1|^2 (1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1) = 6|c_1|^2 = 1 \quad (56)$$

$$\Rightarrow c_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} \quad (57)$$

Như vậy (55) trở thành

$$\frac{1}{\sqrt{6}} \left[f_{(1)}g_{(2)}h_{(3)} - f_{(2)}g_{(1)}h_{(3)} - f_{(3)}g_{(2)}h_{(1)} - f_{(1)}g_{(3)}h_{(2)} \right. \\ \left. + f_{(3)}g_{(1)}h_{(2)} + f_{(2)}g_{(3)}h_{(1)} \right] \quad (58)$$

Có thể viết phương trình (58) dưới dạng định thức như sau

$$\frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} f_{(1)} & g_{(1)} & h_{(1)} \\ f_{(2)} & g_{(2)} & h_{(2)} \\ f_{(3)} & g_{(3)} & h_{(3)} \end{vmatrix} \quad (59)$$

Khai triển định thức (59) ta sẽ thu được phương trình (58).

Chúng ta sẽ dùng (59) để chứng minh là không thể xây dựng được một hàm spin phản xứng cho 3 electron. Nếu f, g, h là các đặc hàm spin của electron thì chúng chỉ có thể là hàm α hoặc β . Nếu ta lấy $f = \alpha, g = \beta, h = \alpha$, thì (59) trở thành

$$\frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} \alpha_{(1)} & \beta_{(1)} & \alpha_{(1)} \\ \alpha_{(2)} & \beta_{(2)} & \alpha_{(2)} \\ \alpha_{(3)} & \beta_{(3)} & \alpha_{(3)} \end{vmatrix} \quad (60)$$

Ta thấy (60) có hai cột giống nhau nên giá trị của nó bằng zero. Vì vậy, mặc dù có tính phản xứng nhưng (60) không được chấp nhận là hàm spin vì nó bị triệt tiêu. Cho dù chúng ta chọn f, g, h như thế nào thì cũng sẽ có ít nhất hai cột giống nhau. Chính vì vậy, chúng ta không thể xây dựng được một hàm spin phản xứng cho 3 electron. Điều này có nghĩa là phải có ít nhất một electron nằm ở mức năng lượng cao hơn.

Tiếp theo, chúng ta xét f, g, h là các hàm của cả vị trí và spin. Ta chọn

$$f_{(i)} = 1s_{(i)}\alpha_{(i)} \quad (61)$$

Một hàm giống như (61) được gọi là hàm **spin-orbital**. Nó là tích của hàm không gian (orbital) một electron với hàm spin một electron. Nếu chúng ta chọn

$$g_{(i)} = 1s_{(i)}\alpha_{(i)}$$

thì định thức (59) có hai cột giống nhau nên nó bị triệt tiêu, nghĩa là hàm sóng bằng zero. Đây là trường hợp đặc biệt của nguyên lý Pauli và được gọi là **nguyên lý loại trừ Pauli**: hai electron không thể nằm trên cùng một spin-orbital. Một cách phát biểu tương đương khác đó là trong cùng một nguyên tử, không tồn tại hai electron với các số lượng tử giống nhau. Các electron được đặc trưng bởi năm số lượng tử n, l, m_l, s, m_s . Trong đó số lượng

tử thứ tư $s = \frac{1}{2}$ với mọi electron. Do đó, khi hai electron được mô tả bởi một hàm orbital, nghĩa là khi các số lượng tử n, l, m_l giống nhau, thì số lượng tử thứ năm m_s phải khác nhau, có thể $+\frac{1}{2}$ cho electron 1 và $-\frac{1}{2}$ cho electron 2. Như vậy, chúng ta chọn electron 2 có spin ngược với electron 1

$$g_{(i)} = 1s_{(i)}\beta_{(i)}$$

Đối với hàm spin-orbital h , chúng ta không thể chọn là $1s_{(i)}\beta_{(i)}$ hoặc $1s_{(i)}\alpha_{(i)}$ vì đều làm cho định thức (59) bị triệt tiêu. Vì vậy electron còn lại phải nằm ở orbital khác có mức năng lượng cao hơn. Mức năng lượng kế tiếp, $n = 2$, có bốn orbital $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$. Chúng có năng lượng bằng nhau, bị suy biến bậc bốn. Tuy nhiên, sự xuất hiện của hiệu ứng chắn và hiệu ứng đẩy do sự hiện diện của các electron trong nguyên tử làm cho orbital $2s$ có năng lượng hơi thấp hơn so với năng lượng của các orbital $2p$. Vì vậy, ở trạng thái cơ bản, Li có 2 electron ở orbital $1s$ với spin ngược nhau và 1 electron ở orbital $2s$. Hàm sóng chính xác bậc zero của Li có thể viết dưới dạng định thức

$$\psi_{Li}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} 1s_{(1)}\alpha_{(1)} & 1s_{(1)}\beta_{(1)} & 2s_{(1)}\alpha_{(1)} \\ 1s_{(2)}\alpha_{(2)} & 1s_{(2)}\beta_{(2)} & 2s_{(2)}\alpha_{(2)} \\ 1s_{(3)}\alpha_{(3)} & 1s_{(3)}\beta_{(3)} & 2s_{(2)}\alpha_{(3)} \end{vmatrix} \quad (62)$$

hoặc

$$\psi_{Li}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} 1s_{(1)}\alpha_{(1)} & 1s_{(1)}\beta_{(1)} & 2s_{(1)}\beta_{(1)} \\ 1s_{(2)}\alpha_{(2)} & 1s_{(2)}\beta_{(2)} & 2s_{(2)}\beta_{(2)} \\ 1s_{(3)}\alpha_{(3)} & 1s_{(3)}\beta_{(3)} & 2s_{(2)}\beta_{(3)} \end{vmatrix} \quad (63)$$

Sự đổi chỗ hai cột bất kì đều làm cho định thức trên đổi dấu. Nói cách khác, hàm sóng thỏa mãn tính phản xứng khi hoán vị hai electron bất kì.

5 Cấu hình electron

Sự phân bố các electron vào những orbital trong một nguyên tử được gọi là cấu hình electron. Ví dụ, cấu hình electron của He ở trạng thái cơ bản là

$$1s_{(1)}\alpha_{(1)}1s_{(2)}\beta_{(2)}$$

hoặc đơn giản hơn, chúng ta không phân biệt hai electron và bỏ qua kí hiệu spin, ta viết $1s^2$. Tương tự, cấu hình electron của Li ở trạng thái cơ bản là

$$1s_{(1)}\alpha_{(1)}1s_{(2)}\beta_{(2)}2s_{(3)}\alpha_{(3)}(\beta_{(3)}) \quad \text{hoặc} \quad 1s^22s^1$$

Mỗi electron trong một nguyên tử được đặc trưng bởi năm số lượng tử đó là n, l, m_l, s, m_s . Tuy nhiên, vì số lượng tử spin $s = \frac{1}{2}$ với mọi electron nên ta chỉ cần xét bốn số lượng tử n, l, m_l, m_s . Đối với nguyên tử He ở trạng thái cơ bản, ta có

$$\begin{aligned} \text{Electron 1: } & n = 1 \quad l = 0 \quad m_l = 0 \quad m_s = +\frac{1}{2} \\ \text{Electron 2: } & n = 1 \quad l = 0 \quad m_l = 0 \quad m_s = -\frac{1}{2} \end{aligned}$$

Khi $n = 2$ thì l nhận hai giá trị $l = 0$ hoặc $l = 1$. Trong nguyên tử hydro, những trạng thái cùng số lượng tử n có năng lượng bằng nhau. Tuy nhiên, trong những nguyên tử nhiều electron, những trạng thái cùng số lượng tử n năng lượng không nhất thiết phải bằng nhau. Thông thường, các mức năng lượng tăng khi tổng $n + l$ tăng. Sau đây là một số ví dụ

n	l	$n + l$	Trạng thái
1	0	1	1s
2	0	2	2s
2	1	3	2p
3	0	3	3s
3	1	4	3p
4	0	4	4s
3	2	5	3d
4	1	5	4p
5	0	5	5s
4	2	6	4d
5	1	6	5p

Chúng ta lưu ý, khi tổng $n + l$ bằng nhau thì trạng thái ứng với n lớn hơn có năng lượng cao hơn.

Theo **nguyên lí Aufbau**, cấu hình electron của một nguyên tử ở trạng thái cơ bản thu được bằng cách phân bố các electron vào những orbital có năng lượng từ thấp đến cao kết hợp với nguyên lí loại trừ Pauli.

6 Định thức Slater

Một định thức có dạng giống như (62) hoặc (63) được gọi là **định thức Slater**. Nó là một phương trình mô tả hàm sóng thỏa mãn điều kiện phản xứng cho nguyên tử nhiều electron. Những phần tử trên cùng một cột của

định thức Slater có spin-orbital giống nhau. Những phần tử trên cùng một dòng liên quan đến các thuộc tính của cùng một electron.

Hàm sóng bậc zero của nguyên tử He ở trạng thái cơ bản là

$$\begin{aligned}\psi^{(0)} &= 1s_{(1)}1s_{(2)} \times \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha_{(1)}\beta_{(2)} - \beta_{(1)}\alpha_{(2)}] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1s_{(1)}\alpha_{(1)}1s_{(2)}\beta_{(2)} - 1s_{(2)}\alpha_{(2)}1s_{(1)}\beta_{(1)} \right)\end{aligned}$$

Phương trình trên rõ ràng tương đương với định thức Slater sau

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s_{(1)}\alpha_{(1)} & 1s_{(1)}\beta_{(1)} \\ 1s_{(2)}\alpha_{(2)} & 1s_{(2)}\beta_{(2)} \end{vmatrix} \quad (64)$$

Để đơn giản, thay vì dùng α và β để chỉ các hàm spin, chúng ta có thể đặt dấu gạch ngang trên hàm không gian ứng với spin β . Ví dụ định thức trên có thể viết đơn giản hơn như sau

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s_{(1)} & \overline{1s}_{(1)} \\ 1s_{(2)} & \overline{1s}_{(2)} \end{vmatrix} \quad (65)$$

Sử dụng kí hiệu như trên, ta viết lại (62) như sau

$$\frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} 1s_{(1)} & \overline{1s}_{(1)} & 2s_{(1)} \\ 1s_{(2)} & \overline{1s}_{(2)} & 2s_{(2)} \\ 1s_{(3)} & \overline{1s}_{(3)} & 2s_{(3)} \end{vmatrix} \quad (66)$$

Thay vì phải viết toàn bộ định thức như trên, ta thường viết một cách ngắn gọn hơn như sau

$$\frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} 1s & \overline{1s} & 2s \end{vmatrix} \quad (67)$$

Đối với nguyên tử với bốn electron ở trạng thái cơ bản, hàm sóng phản xứng bậc zero hay định thức Slater là

$$\frac{1}{\sqrt{4!}} \begin{vmatrix} 1s & \overline{1s} & 2s & \overline{2s} \end{vmatrix} \quad (68)$$

Chúng ta thấy với nguyên tử 2 electron thì số phần tử trong định thức Slater là $2^2 = 4$ và hệ số chuẩn hóa là $\frac{1}{\sqrt{1 \cdot 2}} = \frac{1}{\sqrt{2}}$; với nguyên tử 3 electron thì số phần tử trong định thức Slater là $3^2 = 9$ và hệ số chuẩn hóa là $\frac{1}{\sqrt{1 \cdot 2 \cdot 3}} = \frac{1}{\sqrt{6}}$. Như vậy, với nguyên tử có n electron thì số phần tử trong định thức Slater là n^2 và hệ số chuẩn hóa là

$$\frac{1}{\sqrt{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdots}} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \quad (69)$$

Bài tập

1. Cho hai hàm $f(x_1) = x_1^2$ và $g(x_2) = e^{x_2}$. Với $x_1 = 1$ và $x_2 = 2$, chứng tỏ rằng

$$f(x_1)g(x_2) + g(x_1)f(x_2)$$

là hàm đối xứng. Ngược lại

$$f(x_1)g(x_2) - g(x_1)f(x_2)$$

là hàm phản xứng. Trong khi đó

$$f(x_1)g(x_2)$$

không đối xứng cũng không phản xứng.

2. Cho hai hàm sóng

$$\Phi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_S + \Phi_A)$$

$$\Phi(2, 1) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_S - \Phi_A)$$

Chứng minh rằng $\Phi(1, 2)$ và $\Phi(2, 1)$ trực giao với nhau nếu Φ_S và Φ_A chuẩn hóa.

3. Hãy xác định các bộ số lượng tử n, l, m_l, m_s có thể có của các electron trong nguyên tử He ở trạng thái kích thích với cấu hình electron $1s^1 2p^1$.

4. Tính tổng $n + l$ cho các AO sau. Từ đó, sắp xếp chúng theo thứ tự năng lượng tăng dần.

$$4f \quad 5d \quad 5p \quad 6s$$

5. Trong một nguyên tử, có tối đa bao nhiêu electron có các số lượng tử như sau

a. $n = 3, l = 2$

b. $n = 2, l = 1, m_l = -1, m_s = -\frac{1}{2}$

c. $n = 4, m_s = -\frac{1}{2}$

d. $n = 5, m_l = +2$

6. Viết định thức Slater cho hàm sóng spin-orbital phản xứng bậc zero của một nguyên tử với tám electron ở trạng thái cơ bản.