

บทที่ 1

โครงสร้างอะตอม

(Atomic Structure)

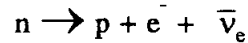
การศึกษาโครงสร้างอะตอมนำไปสู่ความเข้าใจถึงสมบัติทางเคมี ความว่องไวของปฏิกิริยาระหว่างธาตุ สมบัติตามตารางธาตุ การเกิดสารประกอบอินทรีย์ต่างๆ และปฏิกิริยาของสารประกอบเหล่านั้น ในการอธิบายถึงอะตอมและโครงสร้างของโมเลกุลต้องใช้ทฤษฎีต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับ กลศาสตร์ควอนตัม* (quantum mechanics) อย่างไรก็ตามการเสนอเนื้อหาในบทนี้จะมีพื้นฐานทางคณิตศาสตร์เท่าที่จำเป็นเพียงพอที่จะอธิบายโครงสร้างของอะตอมและโมเลกุลในเชิงคุณภาพ (qualitative) หรือเชิงกึ่งปริมาณ (semiquantitative) เท่านั้น

1.1 กำเนิดของอะตอมและธาตุต่างๆ

จากการที่สังเกตเห็นว่าจักรวาล (universe) นั้นแผ่ขยายออกไปเรื่อยๆ นำมาสู่การตอบคำถามที่ว่าจักรวาลนี้กำเนิดขึ้นมาเมื่อใด วัตถุแรกเริ่ม (starting material) ไม่ว่าจะเป็นพลังงาน (energy) หรือสสาร (matter) มาจากไหน ทฤษฎีที่ได้รับการยอมรับมากที่สุดเมื่อไม่นานมานี้ก็คือ ทฤษฎีการระเบิดครั้งใหญ่ (The Big Bang Theory) ซึ่งกล่าวว่าจักรวาลของเราได้เริ่มต้นเมื่อ 1.8×10^{10} ปีมาแล้ว โดยที่สสารทั้งหมดได้ถูกทำให้เข้มข้นอยู่ในบริเวณที่เล็กที่สุด (point like region) ด้วยพลังงานที่สูงมากจึงระเบิดขึ้น เชื่อว่าอุณหภูมิแรกเริ่มหลังการระเบิดนี้ประมาณ 10^9 เคลวิน(K) ในขณะนั้นอนุภาคต่างๆยังมีพลังงานจลน์สูงมากเกินกว่าที่จะรวมกัน อย่างไรก็ตามเมื่อจักรวาลนั้นแผ่ขยายออกไปและเย็นลง อนุภาคต่างๆ

* กลศาสตร์ควอนตัม (quantum mechanics) : ระบบกลศาสตร์ที่พัฒนาจากทฤษฎีควอนตัมใช้อธิบายสมบัติต่างๆของอะตอมและโมเลกุล รูปแบบของระบบนี้เรียกว่ากลศาสตร์คลื่น (wave mechanics)

ก็เคลื่อนที่ช้าลง และเริ่มที่จะรวมกันภายใต้อิทธิพลของแรงต่างๆ อันเป็นต้นกำเนิดของการสร้างอะตอม นิวตรอน (neutrons) เกิดขึ้นก่อนแล้วจึงสลายอย่างรวดเร็วด้วยครึ่งชีวิต* (half-life) เท่ากับ 11.3 นาที ให้โปรตอน (protons) อิเล็กตรอน (electrons) และแอนตินิวตริโน (antineutrinos)



เพียงครึ่งชีวิตเดียวของนิวตรอน สสารในจักรวาลก็มีโปรตอนอยู่ถึงครึ่งหนึ่ง และด้วยแรงระหว่างโปรตอน-โปรตอน นิวตรอน-นิวตรอน และ โปรตอน-นิวตรอน ซึ่งมีระยะสั้นแต่อำนาจสูงจึงรวม (bind) อนุภาคเหล่านี้เป็นนิวเคลียส (nucleus) ในทำนองเดียวกันด้วยแรงแม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic force) ซึ่งเป็นแรงระหว่างประจุแต่ระยะไกลกว่า จะดึงดูดอิเล็กตรอนเข้าหานิวเคลียสเพื่อเกิดเป็นอะตอมขึ้น

นิวเคลียสต่างๆ (nuclei) เขียนแทนได้ด้วยสัญลักษณ์ ${}^A_Z X$

เมื่อ X = สัญลักษณ์

A = มวลของนิวเคลียส (mass of nucleus)

Z = ประจุของนิวเคลียส (charge of nucleus)

นิวเคลียสต่างๆที่เกิดขึ้นในขบวนการแรกๆ ได้แก่ ${}^1_1\text{H}$ ${}^2_1\text{H}$ ${}^3_2\text{He}$ และ ${}^4_2\text{He}$ จากนั้นวัตถุต่างๆที่ได้จากปฏิกิริยาเริ่มแรกนี้จะเข้ารวมกันเป็นกลุ่มเกิดดาวต่างๆที่มีความหนาแน่นมากขึ้น ซึ่งความดันของแรงโน้มถ่วงยังคงทำให้อุณหภูมิสูงอยู่และเกิดปฏิกิริยาต่อมาเรื่อยๆ ไฮโดรเจนและฮีเลียมจะเข้ารวมกับโปรตอนและนิวตรอนเกิดธาตุหนักต่อๆมา ขณะเดียวกันก็ได้อนุภาคย่อยของอะตอม (subatomic particles) ต่างๆเกิดขึ้นมาด้วยในขบวนการเหล่านี้เช่น อนุภาคแอลฟา (alpha) โพซิตรอน (positron) อนุภาคแกมมา (gamma) นิวตริโน (neutrino) เป็นต้น ตารางที่ 1.1 เป็นตัวอย่างและสมบัติของอนุภาคย่อยของอะตอม

* ครึ่งชีวิต (half-life) : คือเวลาที่ต้องใช้ในการที่อะตอมหรืออนุภาคใดๆจะสลาย (decay) ไปครึ่งหนึ่งและเป็นลักษณะเฉพาะตัวของแต่ละไอโซโทป

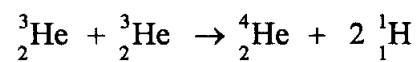
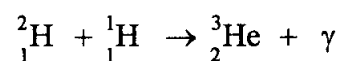
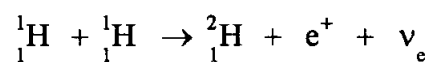
ตารางที่ 1.1 อนุภาคย่อยของอะตอมและสมบัติต่างๆ

อนุภาค	สัญลักษณ์	มวล	ประจุ*	สปิน
อิเล็กตรอน	e^-	9.1096×10^{-31} กิโลกรัม 5.485803×10^{-4} หน่วยมวลอะตอม [#]	-1	1/2
โปรตอน	p	1.6726×10^{-27} กิโลกรัม 1.007276 หน่วยมวลอะตอม	+1	1/2
นิวตรอน	n	1.6749×10^{-27} กิโลกรัม 1.008665 หน่วยมวลอะตอม	0	1/2
โพสิตรอน	e^+	9.1096×10^{-31} กิโลกรัม 5.485803×10^{-4} หน่วยมวลอะตอม	+1	1/2
โฟตอน	γ	0	0	1
นิวตริโน	ν_e	0	0	1/2
อนุภาคแอลฟา	α	[${}^4_2\text{He}$ นิวเคลียส]	+2	0
อนุภาคเบตา	β	[e^- ที่ออกจากนิวเคลียส]	-1	1/2
โฟตอนแกมมา	γ	[รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าจากนิวเคลียส]	0	1

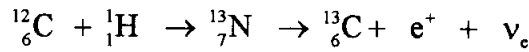
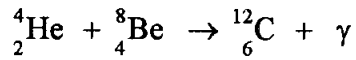
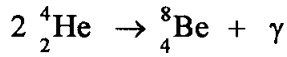
* ผลคูณของประจุเบื้องต้น, 1.6022×10^{-19} คูโลมบ์ (C)

1 หน่วยมวลอะตอม (amu) = 1.6606×10^{-27} กิโลกรัม (kg)

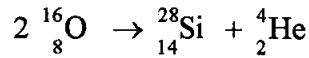
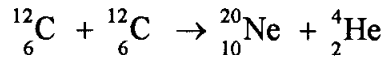
ตัวอย่างของปฏิกิริยาการเกิดนิวเคลียสในขบวนการแรกๆ ได้แก่ การเผาไหม้ของไฮโดรเจน (hydrogen burning)



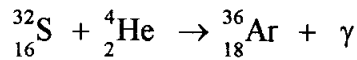
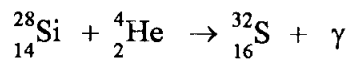
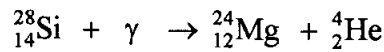
ในขณะที่อุณหภูมิภายในดวงดาวยังคงสูงอยู่ ปฏิกิริยาเหล่านี้จะเกิดต่อเนื่องไปเรื่อยๆ ให้นิวเคลียสหนักขึ้น ในบรรดาปฏิกิริยาเหล่านี้มีการเผาไหม้ของฮีเลียม (helium burning) รวมอยู่ด้วย



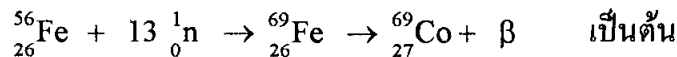
นอกจากนี้ในการเกิดธาตุหนักจะพบปฏิกิริยาดังต่อไปนี้ด้วย เช่น



และถ้าอุณหภูมิยังสูงอยู่ อาจจะพบปฏิกิริยาต่อไปนี้ เช่น



ทั้งนี้การเกิดนิวเคลียสของธาตุหนักๆขึ้นอยู่กับความสัมพันธ์ระหว่างเสถียรภาพของทั้ง 2 ธาตุ อุณหภูมิและช่วงอายุของดวงดาว ธาตุที่หนักมากๆ มักจะเกิดจากการรวมนิวตรอนเข้ากับนิวเคลียส แล้วตามด้วยการสลายให้อิเล็กตรอนออกมา ตัวอย่างของปฏิกิริยาที่มีความหนาแน่นของนิวตรอนสูง ได้แก่



โดยทั่วไป ธาตุหนักมากๆ มักจะเกิดโดยปฏิกิริยาแบบนี้

พบว่าปริมาณ (abundances) ของธาตุที่พบในจักรวาลมากที่สุด คือ H และ He รองมาก็คือ O N Si และ Fe ซึ่งแนวโน้มของปริมาณของธาตุในโลกของเราก็คล้ายคลึงกับของในจักรวาล

1.2 ทฤษฎีควอนตัมของแพลงค์ (Planck's Quantum Theory)

ในปี 1902 แพลงค์ได้ศึกษาแสงซึ่งมีความถี่ต่างๆที่แผ่รังสีจากวัตถุ(body) สีดำที่ร้อน จากการศึกษาแสงเหล่านี้เขาได้เสนอทฤษฎีที่เรียกว่า ทฤษฎีควอนตัมของการแผ่รังสี (Quantum Theory of Radiation) ที่ว่า วัตถุสีดําจะปล่อย (emit) หรือดูดกลืน (absorb) พลังงาน (แสงหรือความร้อน)อย่างไม่ต่อเนื่อง แต่จะเป็นจำนวนเต็มหน่วยของกลุ่มพลังงานเล็กๆที่เรียกว่า ควอนตัม(quantum) พลังงานของแต่ละควอนตัมเท่ากับผลคูณของค่าคงที่ของแพลงค์ (h) และความถี่ (v) ของรังสี นั่นคือ

$$E = hv \quad \text{หรือ} \quad E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{หรือ} \quad E = hc\bar{\nu}$$

เมื่อ c = ความเร็วของรังสี (เมตรต่อวินาที)

h = ค่าคงที่ของแพลงค์ = $6.62620755 \times 10^{-34}$ จูลวินาที

λ = ความยาวคลื่น (เมตร) และ $\bar{\nu}$ = เลขคลื่น (ต่อเมตร)

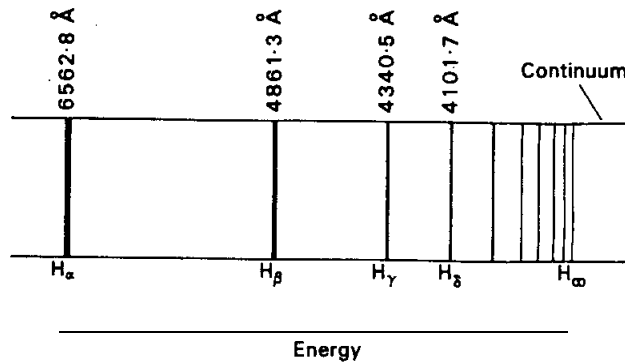
อีกสองสามปีต่อมาไอน์สไตน์ (Einstein) ได้ขยายทฤษฎีควอนตัมต่อไปอีกโดยเสนอว่า พลังงาน(เช่นแสง) นอกจากจะถูกปล่อย หรือดูดกลืนเป็นกลุ่มๆแล้วยังแผ่กระจายออกไปในปริภูมิ (space)เป็นกลุ่มๆด้วย แต่ละกลุ่มเรียกว่า โฟตอน(photon) จากทฤษฎีดังกล่าวนี้แสดงว่าแสงมีลักษณะเป็นคลื่นเช่นเดียวกับที่เป็นอนุภาค พลังงานและมวลของโฟตอนสัมพันธ์กันโดย $E = mc^2$ ความสัมพันธ์ดังกล่าวนี้เรียกว่า ความสัมพันธ์ระหว่างมวล - พลังงานของไอน์สไตน์

1.3 อะตอมมิกสเปกตรัมของไฮโดรเจน

การศึกษารังสีที่ถูกดูดกลืนหรือถูกปล่อยออกมาแบบใดแบบหนึ่งเป็นเทคนิคที่สำคัญในการศึกษาการจัดเรียงของอิเล็กตรอนในอะตอมเรียกว่า สเปกโตรสโคปี (spectroscopy)

ถ้าผ่านกระแสไฟฟ้าไปยังก๊าซไฮโดรเจนที่มีความดันต่ำไฮโดรเจนอะตอมจะปล่อยแสงออกมาในช่วงที่มองเห็นได้ (visible region) เป็นอนุกรมของเส้นสเปกตรัมที่แต่ละเส้นมีความถี่เฉพาะ จากการศึกษาด้วยเครื่องสเปกโตรสโคป (spectroscope) หรือเครื่องสเปก

โทรโฟโตมิเตอร์ (spectrophotometer) จะมองเห็นด้วยตาเปล่า 4 เส้น นอกนั้นจะเห็นในรูปถ่ายในช่วงอัลตราไวโอเล็ต (UV region) สเปกตรัมแต่ละเส้นสอดคล้องกับความถี่เฉพาะของเส้นนั้น เส้นต่างจะชิดกันมากขึ้นเมื่อความยาวคลื่น ค่อยๆลดลงจนเกิดความต่อเนื่อง ดังรูปที่ 1.1



รูปที่ 1.1 สเปกตรัมของไฮโดรเจนในช่วงที่มองเห็นได้ (อนุกรมบาลเมอร์)

ในสเปกโตรสโคปี ความถี่มักจะเขียนแสดงเป็นเลขคลื่น (wave number) $\bar{\nu}$ เมื่อ $\bar{\nu} = 1/\lambda$ ซึ่งเราอาจจะมองว่าเป็นจำนวนความยาวคลื่นซึ่งพอดีกับ 1 เมตร ดังนั้นถ้าความยาวคลื่นสั้น (ความถี่สูง) เลขคลื่นจะมีค่ามาก เลขคลื่นของแสงในช่วงที่มองเห็นได้ปกติจะมีค่าประมาณ 2×10^6 ต่อเมตร ส่วนในช่วงอัลตราไวโอเล็ต จะมีค่าเข้าใกล้ 10^7 ต่อเมตร ในปี 1885 บาลเมอร์ (Balmer) ได้แสดงเลขคลื่นของเส้นสเปกตรัมต่างๆ ในช่วงที่มองเห็นได้ของไฮโดรเจนอะตอมโดยสูตรง่ายๆดังนี้ :

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

เมื่อ R_H = ค่าคงที่ของริดเบิร์ก (Rydberg constant) สำหรับไฮโดรเจน เท่ากับ 1.096776×10^7 ต่อเมตร หรือ 1,312.0 กิโลจูลต่อโมล หรือ 13.6 อิเล็กตรอนโวลต์

และ n = เลขจำนวนเต็ม ตั้งแต่ 3, 4, 5, 6, ...

เส้นต่างๆที่มองเห็นได้นี้เรียกว่า อนุกรมบาลเมอร์ (Balmer's series) นอกจากนี้ยังมีอนุกรมของสเปกตรัมในช่วงอื่นอีก ริดเบิร์กซึ่งศึกษารายละเอียดของสเปกตรัมต่อมาจึงได้เสนอสมการแสดงความสัมพันธ์ทั่วไปสำหรับเลขคลื่นของเส้นสเปกตรัม เรียกว่า สมการของริดเบิร์ก (Rydberg equation)

$$\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

เมื่อ R_H ก็คือค่าคงที่ของริดเบิร์ก m และ $n =$ เลขจำนวนเต็มซึ่ง m คงที่และ n แปรจากเส้นหนึ่งไปยังอีกเส้นหนึ่งในอนุกรม ค่าของ m และ n สำหรับอนุกรมต่างๆ แสดงในตารางที่ 1.2

ตารางที่ 1.2 ค่าของ m และ n สำหรับอนุกรมต่างๆของสเปกตรัม

อนุกรมสเปกตรัม	ค่าของ m	ค่าของ n	ช่วงที่เกิดสเปกตรัม
อนุกรมลายนแมน (Lyman series)	1	2,3,4,5,.....	อัลตราไวโอเล็ต
อนุกรมบาลเมอร์ (Balmer series)	2	3,4,5,6,.....	ช่วงที่มองเห็นได้/อัลตราไวโอเล็ต
อนุกรมพาสเคน (Paschen series)	3	4,5,6,7,.....	อินฟราเรด
อนุกรมแบรคเกตต์ (Brackett series)	4	5,6,7,8,.....	อินฟราเรด
อนุกรมพินด์ (Pfund series)	5	6,7,8,9,...	อินฟราเรด

1.4 ภาพของอะตอมและทฤษฎีของบอห์ร (Bohr Theory)

นอกจากสเปกตรัมของอะตอมแล้ว ได้มีผู้พยายามศึกษาภาพของอะตอมโดยวิธีต่างๆ ในปี 1896 เจ เจ ทอมสัน (J.J. Thomson) ได้แสดงว่า ถ้าให้ศักย์ไฟฟ้าสูงๆ ผ่านก๊าซจะได้อนุภาคประจุลบซึ่งมีน้ำหนักเบา นั่นคือ ภายในอะตอมย่อมมีอิเล็กตรอน ต่อมาในปี 1911 รัทเธอร์ฟอร์ด (Rutherford) และผู้ร่วมงาน ได้ทดลองยิงอนุภาคแอลฟา (${}^4_2\text{He}$) ผ่านแผ่นทองคำ ปรากฏว่าอนุภาคส่วนใหญ่จะผ่านทะลุทองคำไปได้ มีส่วนน้อยที่จะสะท้อนกลับเป็นมุมกว้าง รัทเธอร์ฟอร์ดสรุปว่า อะตอมจะมีส่วนที่ว่างมาก ซึ่งเป็นบริเวณของอิเล็กตรอนที่ล้อมรอบอยู่ และส่วนที่มีขนาดเล็กแต่หนัก ซึ่งอยู่ตรงกลางคือนิวเคลียสที่มีประจุบวก และบริเวณนี้เอง ที่อนุภาคแอลฟาสะท้อนกลับ เนื่องจากมีประจุเหมือนกับนิวเคลียส ในปี 1913 โมสเลย์ (Moseley) ได้ ทำให้ ภาพของอะตอมสมบูรณ์ขึ้น โดยการวัดความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ (X-rays) ซึ่งปล่อยออกจากธาตุที่ถูกยิงโดยลำแสงอิเล็กตรอน

ด้วยโวลต์สูง เขาพบว่าเกณฑ์ (root)ที่สองของความถี่ของรังสีเอกซ์ที่ปล่อยออกมานั้นแปรตามเชิงเส้นกับเลขอะตอมซึ่งมีค่าประมาณครึ่งหนึ่งของมวลอะตอม (atomic mass) แสดงว่า เลขอะตอมนั้นมีความสำคัญพื้นฐานมากกว่ามวล ส่วนประจุของนิวเคลียส (Z) จะเท่ากับเลขอะตอม ผลการทดลองนี้ยังสามารถอธิบายถึงข้อขัดแย้งในตารางธาตุบางแห่ง ซึ่งลำดับของน้ำหนักอะตอมนั้นไม่เหมือนกับลำดับของเลขอะตอม (ตัวอย่างเช่น Co และ Ni Te และ I เป็นต้น) ซึ่งจะได้พบในเรื่องตารางธาตุต่อไป

นีลส์ บอห์ร (Niels Bohr) ได้รวบรวมความคิดเหล่านี้ และในปี 1913 ได้เสนอภาพของอะตอมที่มีนิวเคลียสล้อมรอบด้วยอิเล็กตรอนซึ่งเคลื่อนที่ในวงโคจร (orbit) คล้ายกับดาวเคราะห์รอบดวงอาทิตย์ด้วยบทมูลฐาน (postulates) ดังต่อไปนี้ :

(1) แต่ละวงโคจรรอบนิวเคลียสจะมีพลังงานที่แน่นอน และวงโคจรเหล่านั้นเรียกว่าเป็น ระดับพลังงาน (energy levels) หรือ ชั้นพลังงาน (energy shell) ตั้งแต่ 1, 2, 3...เริ่มจากนิวเคลียส กำหนดด้วยตัวอักษร K, L, M.... ตามลำดับ พลังงานในแต่ละชั้นจะเพิ่มขึ้นเมื่อระยะทางของวงโคจรที่ห่างจากนิวเคลียสเพิ่มขึ้น ถ้า E_1, E_2 และ E_3 แทนพลังงานที่เกี่ยวข้องกับระดับพลังงานในชั้น 1, 2, และ 3 ตามลำดับ ดังนั้น $E_1 < E_2 < E_3$ ด้วยเหตุนี้ระดับพลังงานในชั้นนอก จะมีพลังงานสูงกว่า ระดับพลังงานภายใน

(2) ในขณะที่อิเล็กตรอนหมุนรอบนิวเคลียสในวงโคจรต่างๆ พลังงานของอิเล็กตรอนนั้นจะคงที่ สภาวะเช่นนี้เรียกว่า อะตอมอยู่ในสถานะพลังงานคงที่ (stationary state) อย่างไรก็ตาม เมื่ออิเล็กตรอนกระโดดจากระดับพลังงานหนึ่งไปยังอีกระดับหนึ่ง อะตอมจะปล่อยหรือดูดกลืนพลังงานจำนวนหนึ่ง ปริมาณของพลังงาน (Δ) จำนวนนี้ได้จากสมการของแพลงค์ ก็คือ $\Delta E = hv$ เมื่อ v คือความถี่ของพลังงาน (รังสี) ที่ถูกปล่อยหรือถูกดูดกลืน

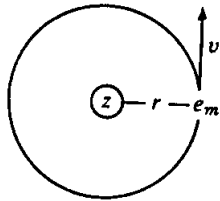
(3) ถึงแม้ว่าวงโคจรที่อิเล็กตรอนตัวหนึ่งจะเคลื่อนที่ไปรอบนิวเคลียสนั้นจะมีเป็นจำนวนอนันต์ แต่อิเล็กตรอนจะสามารถเคลื่อนที่ได้เฉพาะในวงโคจร ซึ่งค่าโมเมนตัม

เชิงมุม (mvr) ของอิเล็กตรอนนั้น *ควอนไทซ์** (quantized) นั่นคือ ค่าโมเมนตัมเชิงมุมของอิเล็กตรอน จะเป็นผลคูณของเลขจำนวนเต็มหน่วยของควอนตัม ($\frac{h}{2\pi}$)

$$mvr = n \cdot \frac{h}{2\pi}$$

เมื่อ m คือมวลของอิเล็กตรอน ; v เป็นความเร็วตามแนวเส้นสัมผัสของอิเล็กตรอนในวงโคจร ; r เท่ากับระยะทางระหว่างอิเล็กตรอนและนิวเคลียส ส่วน n เป็นเลขจำนวนเต็มซึ่งบอห์ร์เรียกว่า *เลขควอนตัมหลัก* (principal quantum number) นั่นคือชั้นพลังงานต่างๆ ในข้อ (1) นั่นเอง

จากข้อสมมติดังกล่าวมาแล้ว เราอาจมองภาพของแบบจำลองสำหรับอะตอมที่เหมือนกับไฮโดรเจน (hydrogen-like atom) ได้ดังรูปที่ 1.2 คือประกอบด้วย นิวเคลียสซึ่งหนักมีประจุ Ze (เมื่อ Z เป็นเลขอะตอมและ e เป็นขนาดของประจุนิวเคลียส) มีอิเล็กตรอนประจุ e และมวล m เคลื่อนที่ด้วยความเร็ว v ในวงโคจรรadius r จากนิวเคลียส



รูปที่ 1.2 แบบจำลองสำหรับอะตอมที่เหมือนไฮโดรเจนของบอห์ร์

* *ควอนไทซ์* (quantized) : อธิบายถึงปริมาณทางกายภาพ ซึ่งจะมีอยู่เป็นค่าที่แยกออกมามีค่าหนึ่ง ไม่ใช่ค่าต่อเนื่อง ตัวอย่างเช่น สสาร พลังงาน ประจุไฟฟ้า เป็นต้น ซึ่งกลศาสตร์ควอนตัมต่างกับกลศาสตร์คลาสสิกตรงจุดนี้

โดยการประยุกต์แนวคิดของควอนไทเซชันของพลังงานและกฎของกลศาสตร์คลาสสิก บอร์ได้คำนวณสมการทางคณิตศาสตร์สำหรับรัศมีของวงโคจรและพลังงานของอิเล็กตรอนในวงโคจรนั้นๆ โดยถือว่าการที่อิเล็กตรอนยังคงอยู่ในวงโคจรได้แรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตย์ระหว่างอิเล็กตรอนและนิวเคลียสซึ่งจะดึงอิเล็กตรอนเข้าสู่ นิวเคลียสจะต้องเท่ากับแรงเหวี่ยงออก (centrifugal force) ซึ่งจะเหวี่ยงอิเล็กตรอนออกนอกวงโคจร

$$\text{เมื่อแรงเหวี่ยงออกจากศูนย์กลาง} = \frac{mv^2}{r}$$

ถ้าประจุบนอิเล็กตรอนเป็น e จำนวนประจุที่นิวเคลียสเท่ากับ Z และเพอร์มิตติวิตี (permittivity) ของสุญญากาศเป็น ϵ_0

$$\begin{aligned} \text{แรงดึงดูดคูลอมบิก} &= \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \\ \frac{mv^2}{r} &= \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \end{aligned} \quad (1.1)$$

$$\text{ด้วยเหตุนี้} \quad v^2 = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 mr} \quad (1.2)$$

$$\text{จากบทมูลฐานของบอร์} \quad mvr = n \frac{h}{2\pi} \quad (\text{เมื่อ } n = 1, 2, 3, \dots, \infty)$$

$$\begin{aligned} \text{จะได้ว่า} \quad v &= \frac{nh}{2\pi mr} \\ \text{และ} \quad v^2 &= \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m^2 r^2} \end{aligned}$$

แทนค่า v^2 จากสมการ (1.2)

$$\begin{aligned} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 mr} &= \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m^2 r^2} \\ \text{นั่นคือ} \quad r &= \frac{\epsilon_0 n^2 h^2}{\pi m e^2 Z} \end{aligned} \quad (1.3)$$

สำหรับไฮโดรเจนอะตอมซึ่ง $Z = 1$ และค่า $\epsilon_0 = 8.8542 \times 10^{-12}$ คูลอมบ์² ต่อ เมตรต่อจูล , $h = 6.6262 \times 10^{-34}$ จูลวินาที , $m = 9.1096 \times 10^{-31}$ กิโลกรัม, $e = 1.6022 \times 10^{-19}$ คูลอมบ์

$$\text{ถ้า } n = 1 \text{ จะได้ค่า } r = 1^2 \times 0.0529 \text{ นาโนเมตร}$$

$$n = 2 \quad r = 2^2 \times 0.0529 \quad \text{นาโนเมตร}$$

$$n = 3 \quad r = 3^2 \times 0.0529 \quad \text{นาโนเมตร}$$

ค่า 0.0529 นาโนเมตร หรือ 52.9 พิกโตเมตร นี้เรียกว่าเป็น *รัศมีของบอร์* (Bohr radius) จากค่าต่างๆเหล่านี้จะให้ภาพของไฮโดรเจนอะตอมซึ่งอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ในวงโคจรวงกลมรัศมีแปรตาม $1^2, 2^2, 3^2, \dots$ และจะให้พลังงานออกมาเมื่ออิเล็กตรอนกระโดดจากวงโคจรหนึ่งไปยังอีกวงโคจรหนึ่งเท่านั้น เราทราบว่าพลังงานจลน์ (kinetic energy) ของอิเล็กตรอนเท่ากับ $-\frac{1}{2}mv^2$ นั่นคือ

$$E = -\frac{1}{2}mv^2$$

แทนค่า v^2 จากสมการ (1.2)

$$\text{ดังนั้น} \quad E = -\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r}$$

แทนค่า r จากสมการ (1.3) จะได้

$$E = -\frac{Z^2 e^4 m}{8\epsilon_0^2 n^2 h^2} \quad (1.4)$$

โดยที่พลังงานมีหน่วยเป็นจูล

ถ้าอิเล็กตรอนกระโดดจากวงโคจรหนึ่ง (n_i) ไปยังอีกวงโคจรหนึ่ง (n_f) เกิดการทรานซิชันของอิเล็กตรอน (electronic transition) ค่าพลังงานที่เปลี่ยนไปเท่ากับ ΔE

$$\begin{aligned} \Delta E &= \left[-\frac{Z^2 e^4 m}{8\epsilon_0^2 n_i^2 h^2} \right] - \left[-\frac{Z^2 e^4 m}{8\epsilon_0^2 n_f^2 h^2} \right] \\ &= \frac{Z^2 m e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \left[\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right] \end{aligned} \quad (1.5)$$

พลังงานที่เปลี่ยนไปนี้ได้จากการที่อะตอมดูดกลืนหรือปล่อยแสงออกมา จากข้อ 1.2 เราทราบแล้วว่าแสงซึ่งมีความถี่ ν ประกอบไปด้วยกระแส (stream) หรือกลุ่มของอนุภาคเรียกว่า *โฟตอน* แต่ละโฟตอนจะมีพลังงาน $h\nu$ ดังนั้นถ้าความถี่ของแสงยิ่งสูง แต่แต่ละโฟตอนก็ยังมีพลังงานสูง และยิ่งความเข้ม (intensity) ของแสงมาก จำนวนโฟตอนก็ยิ่งมากขึ้น ด้วยเหตุนี้เมื่ออะตอมดูดกลืนหรือปล่อยโฟตอนซึ่งมีความถี่ ν พลังงานของ

อะตอมจะเพิ่มขึ้นหรือลดลงเท่ากับ $h\nu$ นั่นคือ

$$\Delta E = h\nu$$

และเนื่องจากพลังงานของอะตอมนั้นควอนไทซ์(quantized) ดังนั้นจึงมีค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานบางค่าเท่านั้นที่เป็นไปได้ และมีเพียงค่า ν บางค่าเท่านั้นที่จะพบในการปล่อยหรือดูดกลืนแสง

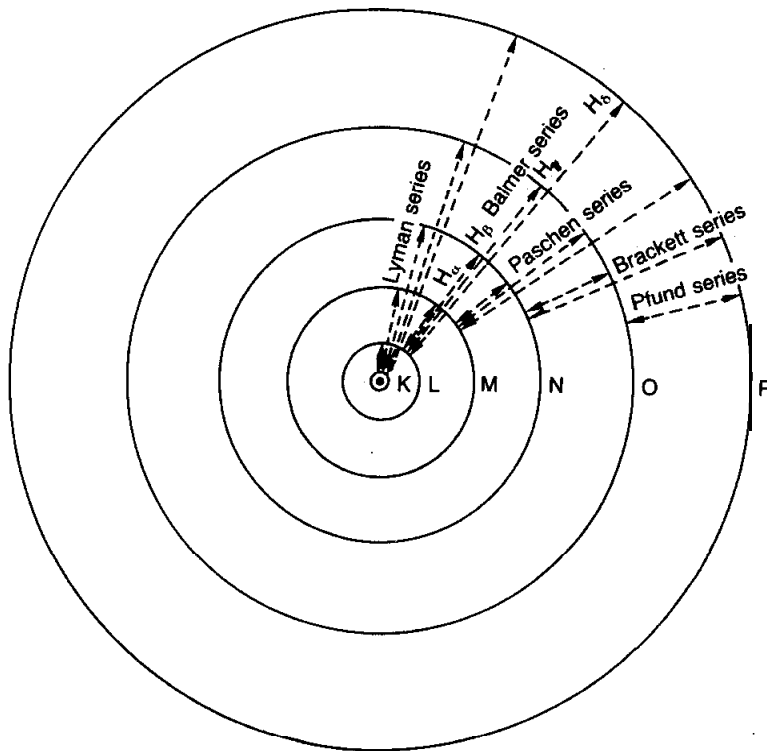
จาก $AE = hc\bar{\nu}$

แทนค่า ΔE ใน (1.5) จะได้

$$\bar{\nu} = \frac{Z^2 me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} \left[\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right] \quad (1.6)$$

รวมค่าคงที่ทั้งหมดจะได้สมการทั่วไปเป็น

$$\bar{\nu} = R \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] \quad \text{*สมการของริดเบิร์ก}$$



รูปที่ 1.3 วงโคจรของบอร์และอนุกรมต่างๆ ของเส้นสเปกตรัมของไฮโดรเจน

โดยที่ค่าคงที่ของริดเบิร์ก $R = \frac{Z^2 m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^3 c}$ และมีค่าจากการทดลองเท่ากับ 1.097373×10^7

ต่อเมตร

จากทฤษฎีของบอร์นี้สามารถอธิบายสเปกตรัมของไฮโดรเจนอะตอม ซึ่งสอดคล้องกับสมการของริดเบิร์ก (ในที่นี้ n_1 และ n_2 ก็คือ m และ n ในสมการเดิมนั่นเอง) การทรานซิชันต่างๆที่เป็นไปได้ระหว่างวงโคจรต่างๆ แสดงดังรูปที่ 1.3

1.5 การพัฒนาทฤษฎีของบอร์

ถ้านิวเคลียสหมุนรอบตัวเองอยู่กับที่ มวลของนิวเคลียสควรมีค่าอนันต์ (infinity) แต่จากการที่พบว่า อัตราส่วนของมวลของอิเล็กตรอนต่อมวลของไฮโดรเจนนิวเคลียสมีค่าเท่ากับ $1/1836$ แสดงว่ามวลของนิวเคลียสมีค่าจำกัด (finite) และจริงๆ แล้วนิวเคลียสนั้นแกว่ง (oscillate) เล็กน้อยรอบจุดศูนย์กลาง ด้วยเหตุนี้มวลของอิเล็กตรอนจึงใช้เป็น *มวลลดทอน* (reduced mass) นั่นคือ

$$\mu = \frac{mM}{m+M}$$

เมื่อ μ = มวลลดทอนของอิเล็กตรอน

m = มวลของอิเล็กตรอน

M = มวลของนิวเคลียส

การที่นำมวลของนิวเคลียสมาคิดด้วย ทำให้อธิบายได้ว่าเหตุใดไอโซโทป (isotopes) ของธาตุหนึ่งๆ จึงให้สเปกตรัมหลายเส้นที่เลขคลื่นแตกต่างกันออกไปเล็กน้อย

จากภาพของไฮโดรเจนอะตอมของบอร์ที่กล่าวถึงในหัวข้อที่ผ่านมา วงโคจรแต่ละชั้นให้อักขระเป็น K, L, M, N,... จากวงใน หรืออาจใช้เป็นตัวเลข 1, 2, 3, 4, ... ก็ได้ ตัวเลขเหล่านี้เรียกว่า *เลขควอนตัมหลัก* (principal quantum number) ให้สัญลักษณ์ว่า "n" โดยทั่วไปเราแบ่งวงโคจรแต่ละวงด้วยค่า n

การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจากวงโคจรหนึ่งไปยังอีกวงโคจรหนึ่งนั้น ควรจะให้สเปกตรัมเส้นเดี่ยว (นั่นคือค่า ΔE มีค่าแน่นอน) แต่จากเครื่องสเปกโตรมิเตอร์ที่มี

อำนาจการแยกสูง (high resolution) พบว่าในไฮโดรเจนอะตอมจะมีสเปกตรัมเล็กๆ (fine spectrum) อยู่ใกล้กัน ซึ่งปรากฏการณ์นี้ ซอมเมอร์เฟลด์ (Sommerfeld) อธิบายได้ในเทอมของวงโคจรรี (elliptical orbits) รอบๆนิวเคลียส โดยถ้าเลขควอนตัม $n = 1$ จะมีแต่วงโคจรกลม (circular orbit) แต่ถ้าเลขควอนตัม $n \geq 2$ จะมีทั้งวงโคจรกลมและวงโคจรรี และเพื่อที่จะนิยามวงโคจรรีด้วย จึงต้องมีเลขควอนตัมใหม่เรียกว่า **เลขควอนตัมโมเมนตัมเชิงมุมของออร์บิทัล** (orbital angular momentum quantum number) มีสัญลักษณ์เป็น “ l ” l จะมีค่าตั้งแต่ $0, 1, 2, \dots, (n-1)$ สำหรับค่า n ใดๆ นั่นคือ

$$n = 1 ; l = 0$$

$$n = 2 ; l = 0, 1$$

$$n = 3 ; l = 0, 1, 2$$

$$n = 4 ; l = 0, 1, 2, 3$$

วงโคจร l เหล่านี้จะมีพลังงานแตกต่างกันเล็กน้อย ทำให้เห็นเส้นสเปกตรัมเพิ่มขึ้น

ในบางกรณียังพบอีกว่าเส้นสเปกตรัมเหล่านี้ยังแยกออก(split) เป็น 2 เส้น (doublet) ได้อีก อธิบายได้ว่าเกิดจากอิเล็กตรอนหมุน (spins) บนแกนตามเข็มนาฬิกา (clockwise) หรือทวนเข็มนาฬิกา (anticlockwise) พลังงานเกิดควอนไทเซชัน และค่าโมเมนตัมเชิงมุมของสปินเท่ากับ $m_s \cdot \frac{h}{2\pi}$ เมื่อ ‘ m_s ’ คือ **เลขควอนตัมสปิน** (spin quantum number) ซึ่งมีค่าเท่ากับ $\pm \frac{1}{2}$

นอกจากนี้ ซีแมน (Zeeman) ยังได้แสดงให้เห็นว่า ถ้าอะตอมอยู่ในสนามแม่เหล็กที่แรงจะเห็นเส้นสเปกตรัมเพิ่มขึ้นอีก ทั้งนี้วงโคจรจะมีการจัดเรียงทิศทาง (orientations) ที่แน่นอนก็เนื่องจากสนามแม่เหล็กภายนอกเท่านั้น การจัดเรียงแต่ละแบบเกี่ยวข้องกับเลขควอนตัมที่สี่ คือ **เลขควอนตัมแม่เหล็ก** (magnetic quantum number) สัญลักษณ์ “ m_l ” ซึ่งมีค่าต่างๆ ตั้งแต่ $l, (l-1), \dots, 0, \dots, (-l+1), -l$ ด้วยเหตุนี้เส้นเดี่ยวในสเปกตรัมปกติจะปรากฏเป็น $(2l+1)$ เส้น เมื่อผ่านสนามแม่เหล็กเข้าไป

จะเห็นได้ว่าการอธิบายสเปกตรากของไฮโดรเจนอะตอม จำเป็นต้องใช้เลขควอนตัม ทั้งสี่ที่กล่าวมา รวมทั้งอะตอมอื่นๆ ก็สามารถอธิบายได้ในทำนองเดียวกัน

	สัญลักษณ์(symbols)	ค่า (values)
เลขควอนตัมหลัก	n	1, 2, 3,...
เลขควอนตัมโมเมนตัมเชิงมุมของออร์บิทัล	l	0, 1, 2,...(n-1)
เลขควอนตัมแม่เหล็ก	m_l	+l,...0,..., -l
เลขควอนตัมสปิน	m_s	$\pm \frac{1}{2}$

1.6 คลื่นอิเล็กตรอน (Electron Waves)

ทฤษฎีของบอร์ประสบความสำเร็จสำหรับระบบที่มีอิเล็กตรอนเดียว โดยเฉพาะไฮโดรเจนอะตอมในช่วงปี 1913 แต่สำหรับอะตอมอื่นที่มีหลายอิเล็กตรอนยังมีปัญหาเกี่ยวกับแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอน (electron-electron repulsion) และในช่วงนั้นยังไม่มีแบบจำลองหรือวิธีใดๆ ในการแก้ปัญหาดังกล่าว จนกระทั่งในปี 1924 หลุยส์ เดอ บรอกกี (Louis de Broglie) ได้เสนอว่าสสาร (matter) มีสมบัติเป็นทั้งคลื่น (wave) และอนุภาค (particle) โดยความสัมพันธ์ดังนี้

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

เมื่อ h = ค่าคงที่ของพลังค์ เราสามารถคำนวณความยาวคลื่นของวัตถุที่มีมวล m เคลื่อนที่ด้วยความเร็ว v ได้ สำหรับวัตถุที่มีมวลปกติ ความยาวคลื่นนี้มีค่าน้อยมาก ทำให้เราไม่ได้สังเกตสมบัติทางคลื่น แต่สำหรับอิเล็กตรอนซึ่งเป็นอนุภาคที่เล็กมากจะให้ผลที่ต่างจากวัตถุอื่นๆ ลองพิจารณาอิเล็กตรอนซึ่งเคลื่อนที่โดยความเร็ว $1/10$ เท่าของแสง แทนค่าลงในสมการของเดอ บรอกกี จะได้ค่า λ เท่ากับ 2.42×10^{-11} เมตร (หรือ 24.2 พิโกเมตร) ซึ่งเป็นความยาวคลื่นในช่วงของรังสีเอกซ์และสามารถตรวจพบได้ ด้วยเหตุนี้จึงกล่าวได้ว่า อิเล็กตรอนนั้นแสดงธรรมชาติ 2 แบบ (duality) คือ มีพฤติกรรมเป็นทั้งอนุภาค

และคลื่น ความก้าวหน้าที่ออกมาของทฤษฎีอะตอมจึงมีผลมาจากการค้นพบสมบัติคลื่น (wave property) ของอิเล็กตรอนนั่นเอง

1.7 หลักความไม่แน่นอนของไฮเซนเบิร์ก (The Heisenberg Uncertainty Principle)

ต่อมาในปี 1926 เวอร์เนอร์ ไฮเซนเบิร์ก (Werner Heisenberg) ได้เสนอหลักความไม่แน่นอนว่า ในทางกลศาสตร์ควอนตัมเราไม่สามารถจะหาตำแหน่งและโมเมนตัมของอนุภาคอย่างถูกต้องแม่นยำได้พร้อมๆกัน ดังนั้น

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$$

เมื่อ Δx = ความไม่แน่นอนของตำแหน่งอนุภาค
 Δp = ความไม่แน่นอนของโมเมนตัมของอนุภาค
 h = ค่าคงที่ของพลังค์

นั่นคือ ถ้าค่า Δx น้อยลงหรือเราสามารถทราบตำแหน่งของอนุภาคได้แม่นยำเท่าไร ค่า Δp ก็จะมากขึ้น หรือค่าของโมเมนตัมที่หาได้จะยิ่งห่างจากความถูกต้องมากขึ้น และในทำนองเดียวกันอาจหาค่าได้ตรงกันข้าม แต่ผลคูณของค่าทั้งสองอย่างน้อยจะต้องมีค่าเท่ากับ $\geq \frac{h}{4\pi}$

จะเห็นได้ว่า หลักความไม่แน่นอนนี้ขัดแย้งกับความเป็นไปได้ในการที่จะบ่งถึงอิเล็กตรอนในวงโคจรโคจรหนึ่งรอบๆนิวเคลียส ซึ่งเราจำเป็นต้องทราบตำแหน่งและโมเมนตัมของอิเล็กตรอนที่เวลาใดเวลาหนึ่ง ดังนั้นแนวคิดของวงโคจรของอิเล็กตรอนจะเป็นไปได้ ก็ต่อเมื่อเราไม่พยายามที่จะวัดตำแหน่งและโมเมนตัมให้ถูกต้องแน่นอน แต่ใช้ความน่าจะเป็น (probability) ในการหาอิเล็กตรอนที่ตำแหน่งใดตำแหน่งหนึ่งแทน อันเป็นที่มาของสมการคลื่น (wave equation) ของชโรดิงเงอร์ (Schrödinger) ซึ่งอธิบายอิเล็กตรอนและอะตอมในทอมเหล่านี้ ผลที่ได้ (solutions) จากการแก้สมการคลื่น เรียกว่า

ฟังก์ชันคลื่น (wave function) มีสัญลักษณ์เป็น ψ และความน่าจะเป็นในการหาอิเล็กตรอนที่จุดใดจุดหนึ่งในปริภูมิ ซึ่งโคออร์ดิเนตเป็น x, y, z ก็คือ $\psi^2(x, y, z)$

1.8 สมการคลื่นของชโรดิงเงอร์ (Schrödinger Wave Equation)

จากการควอนไทเซชันของพลังงานที่ได้กล่าวไปแล้ว ทำให้เราทราบว่าอิเล็กตรอนในแต่ละวงโคจรจะมีค่าพลังงานจำกัดค่าใดค่าหนึ่ง พลังงานที่เป็นไปได้เหล่านี้เราเรียกว่าระดับพลังงาน (energy levels) ซึ่งรายละเอียดของระดับพลังงานและฟังก์ชันคลื่นต่างๆได้จากการแก้สมการคลื่น ซึ่งเสนอโดย เออร์วิน ชโรดิงเงอร์ (Erwin Schrödinger) ในปี 1926 อันเป็นต้นกำเนิดของทฤษฎีควอนตัมสมัยใหม่และสมการพื้นฐานอีกสมการหนึ่งของกลศาสตร์ควอนตัม ซึ่งใช้ในการอธิบายอิเล็กตรอน อะตอมและโมเลกุล

พิจารณาคลื่นในลักษณะเส้นเชือกที่สั่น มีความยาวคลื่น λ และมีแอมพลิจูด (amplitude) ที่จุดใดจุดหนึ่งตามแกน x อธิบายได้ด้วยฟังก์ชัน $f(x)$

$$\frac{d^2f(x)}{dx^2} = \frac{-4\pi^2}{\lambda^2} f(x)$$

ถ้าพิจารณาอิเล็กตรอนเป็นคลื่นที่เคลื่อนที่ในมิติ (dimension) เดียว ดังนั้น

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{-4\pi^2}{\lambda^2} \psi$$

เมื่อ ψ เป็นฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอน

แต่อิเล็กตรอนอาจเคลื่อนที่ใน 3 ทิศทาง $x, y,$ และ z สมการบนจะกลายเป็น

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} = \frac{-4\pi^2}{\lambda^2} \psi$$

เมื่อ x, y, z เป็นแกนคาร์ตเซียนซึ่งบ่งตำแหน่งในปริภูมิ โดยมีนิวเคลียสอยู่ที่จุด $(0, 0, 0)$

ให้สัญลักษณ์ ∇ แทนอนุพันธ์ย่อย (partial differentials)

$$\nabla^2\psi = \frac{-4\pi^2}{\lambda^2} \psi$$

จากความสัมพันธ์ของเดอ บรอกลี

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

ดังนั้น $\nabla^2 \psi = \frac{-4\pi^2 m^2 v^2}{h^2} \psi$

หรือ $\nabla^2 \psi + \frac{4\pi^2 m^2 v^2}{h^2} \psi = 0$ (1.7)

(V) พลังงานรวม (E) ของระบบประกอบด้วยพลังงานจลน์ (K) และพลังงานศักย์

$$K = E - V$$

แต่ $K = \frac{1}{2}mv^2$

ดังนั้น $\frac{1}{2}mv^2 = E - V$

$$v^2 = \frac{2}{m}(E - V)$$

แทนค่า v^2 ใน (1.7)

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\psi = 0 \quad \text{สมการชโรดิงเงอร์*}$$

$$\frac{-h^2}{8\pi^2 m}(\nabla^2 \psi) + V\psi = E\psi$$

ถ้าแฮมิลโทเนียนโอเปอเรเตอร์ (Hamiltonian operator) $\mathcal{H} = \frac{-h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2 + V$

เราสามารถเขียนสมการชโรดิงเงอร์ได้อีกกรุปหนึ่งคือ

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

การประยุกต์ของสมการนี้ก็โดยการคำนวณค่า ψ ซึ่งมีสมบัติเหมือนแอมพลิจูดของคลื่นอิเล็กตรอนและอธิบายพฤติกรรมของอิเล็กตรอนในแต่ละวงโคจร ค่า ψ^2 คือความหนาแน่นของความน่าจะเป็น (probability density) ในการหาอิเล็กตรอนซึ่งเป็นฟังก์ชันของตำแหน่งเมื่อเทียบกับนิวเคลียส และเนื่องจากจำนวนจุดต่างๆ ในปริภูมิมีค่าอนันต์ (infinity) ค่าที่แก้ได้จากสมการนี้ก็ย่อมจะมีค่าอนันต์ด้วย ดังนั้นจึงมีเงื่อนไขซึ่งมีขอบเขต (boundary conditions) 4 ข้อ คือ

1) ฟังก์ชันคลื่น ψ ต้องเป็นค่าเดียว (single value) คือจะมีความหนาแน่นอิเล็กตรอนเพียงค่าเดียว ที่จุดใดจุดหนึ่งในปริภูมิ

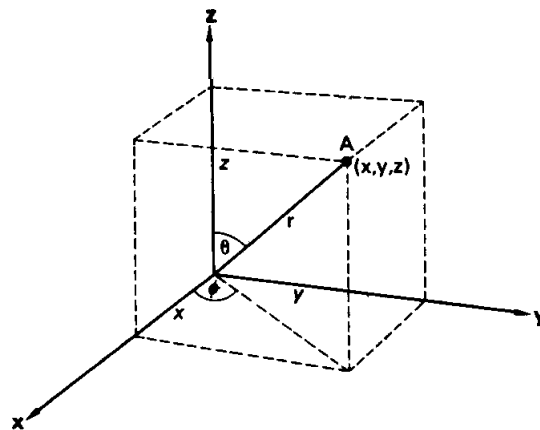
2) ฟังก์ชันคลื่น ψ และอนุพันธ์ของฟังก์ชันคลื่นต้องมีค่าต่อเนื่อง(continuous) นั่นคือโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนจะไม่เปลี่ยนแปลงทันทีทันใดจากจุดหนึ่งไปยังจุดหนึ่ง

3) ฟังก์ชันคลื่น ψ จะต้องมามีค่าจำกัด (finite)

4) ความน่าจะเป็นในการหาอิเล็กตรอนในปริภูมิจาก $-\alpha$ ถึง $+\alpha$ ต้องเท่ากับหนึ่ง นั่นคือฟังก์ชันคลื่นต้องนอร์มัลไลส์ (normalized)

$$\int_{-\alpha}^{+\alpha} \psi^2 dx dy dz = 1$$

การแก้สมการของชโรดิงเงอร์ภายใต้เงื่อนไขดังกล่าวนี้ทำได้แต่ยากในทางคณิตศาสตร์ ดังนั้นจึงมีการแก้ไขโดยเปลี่ยนจากแกนคาร์ตเซียนเป็นแกนโพลาร์ซึ่งจุดในปริภูมินิยามในเทอมของ r , ระยะทางจากนิวเคลียส และมุม 2 มุม คือ θ และ ϕ ดังรูปที่ 1.4



รูปที่ 1.4 แกนโพลาร์ (polar coordinates)

แกนโคออร์ดิเนตทั้งสองสัมพันธ์กันโดย

$$z = r \cos\theta$$

$$y = r \sin\theta \sin\phi$$

$$x = r \sin\theta \cos\phi$$

ปกติสมการชโรดิงเงอร์จะเขียนเป็น

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0$$

เมื่อ
$$\nabla^2 \psi = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}$$

ถ้าเขียนเป็นแกนโพลาร์ $\nabla^2 \psi$ จะกลายเป็น

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

ทำให้สามารถแบ่งฟังก์ชันคลื่นทั้งหมดเป็น 3 ส่วน

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

เทอม $R(r)$ เกี่ยวข้องกับระยะทางจากนิวเคลียสและไม่มีทิศทาง เรียกว่าฟังก์ชันเชิงรัศมี (radial function) อีกสองเทอมเรียกว่าฟังก์ชันเชิงมุม (angular function) ซึ่งมีข้อมูลบอกถึงทิศทางด้วย

1.8.1 ฟังก์ชันคลื่นเชิงรัศมี (Radial Wavefunction)

สำหรับส่วนของรัศมี $R(r)$ อนุกรมของสมการซึ่งเป็นไปตามเงื่อนไขที่ได้กล่าวมา ทำให้ได้เลขควอนตัม n และ l แต่ละสมการจะเป็นการรวม (combination) n และ l เข้าด้วยกัน แต่ละ n, l แทนหนึ่งออร์บิทัล ดังแสดงในตารางที่ 1.3

ตารางที่ 1.3 ค่าฟังก์ชันคลื่นเชิงรัศมี $R(r)$ สำหรับอะตอมที่มีอิเล็กตรอนเดียว

n	l	$R(r)$
1	0	$2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$

n	l	R(r)
2	0	$(\frac{1}{2\sqrt{2}})(\frac{Z}{a_0})^{3/2}(1-\frac{Zr}{2a_0})e^{-Zr/2a_0}$
2	1	$(\frac{1}{2\sqrt{6}})(\frac{Z}{a_0})^{3/2}re^{-Zr/2a_0}$
3	0	$(\frac{2}{3\sqrt{3}})(\frac{Z}{a_0})^{3/2}(1-\frac{2Zr}{3a_0}+\frac{2Z^2r^2}{27a_0^2})e^{-Zr/3a_0}$
3	1	$(\frac{8}{27\sqrt{6}})(\frac{Z}{a_0})^{3/2}(\frac{Zr}{a_0}-\frac{Z^2r^2}{6a_0^2})e^{-Zr/3a_0}$
3	2	$(\frac{4}{81\sqrt{30}})(\frac{Z}{a_0})^{7/2}r^2e^{-Zr/3a_0}$

หมายเหตุ : สำหรับไฮโดรเจนอะตอม, $a_0 = 52.9$ พิโคเมตร

ค่า n คือเลขควอนตัมหลักที่ได้เคยกล่าวถึงมาแล้วในทฤษฎีของบอร์ (1.4) ซึ่ง n เป็นเลขจำนวนเต็มบวก 1, 2, 3... ส่วนค่า l คือเลขควอนตัมโมเมนตัมเชิงมุมของออร์บิทัลซึ่งให้ข้อมูลเกี่ยวกับรูปร่างของออร์บิทัล ค่า l นี้ขึ้นกับ n และมีค่าตั้งแต่ 0, 1, ...

(n-1) เราอาจเขียนอักษรแทนค่าได้ดังนี้

$$l = 0 \rightarrow s\text{-ออร์บิทัล}$$

$$l = 1 \rightarrow p\text{-ออร์บิทัล}$$

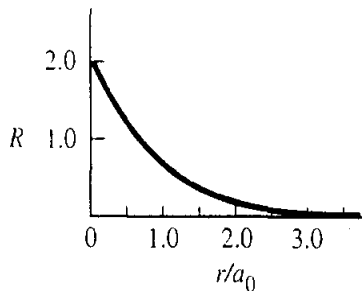
$$l = 2 \rightarrow d\text{-ออร์บิทัล}$$

$$l = 3 \rightarrow f\text{-ออร์บิทัล}$$

$$l = 4 \rightarrow g\text{-ออร์บิทัล}$$

จึงเป็นที่มาของการระบุชื่อ (designation) ออร์บิทัลซึ่งอนุพัทธ์(derived) มาจากเลขควอนตัม n และ l นี้ ตัวอย่างเช่น ออร์บิทัลที่มีค่า n = 1 และ l = 0 จะเป็น 1s-ออร์บิทัล ถ้า n = 4, l = 3 จะได้ 4f-ออร์บิทัล เป็นต้น จากตารางที่ 1.3 จะเห็นว่า ถ้า n = 1 จะได้สมการเชิงรัศมี 1 สมการ ถ้า n = 2 และ 3 จะได้ 2 และ 3 สมการตามลำดับ ซึ่งก็คือชั้นย่อยๆ (subshells) 2s; 2p; 3s; 3p และ 3d เป็นต้น นั่นคือเลขควอนตัมหลักมีค่าเท่าใดก็จะมีชั้นย่อยๆจำนวนเท่านั้น

เราสามารถพล็อต(plot) ค่าฟังก์ชันเชิงรัศมี $R(r)$ เทียบกับระยะทางจากนิวเคลียส (r) สำหรับค่า $n = 1$ ได้ ดังรูปที่ 1.5 จะเห็นว่าค่าฟังก์ชันนี้มีค่าสูงสุด(maximum) ที่นิวเคลียส และลดลงอย่างรวดเร็วเมื่อ r เพิ่มขึ้น



รูปที่ 1.5 พล็อตของ R เป็นฟังก์ชันกับระยะทางจากนิวเคลียส สำหรับ 1s-ออร์บิทัล ; $a_0 = 52.9$ พิโคเมตร

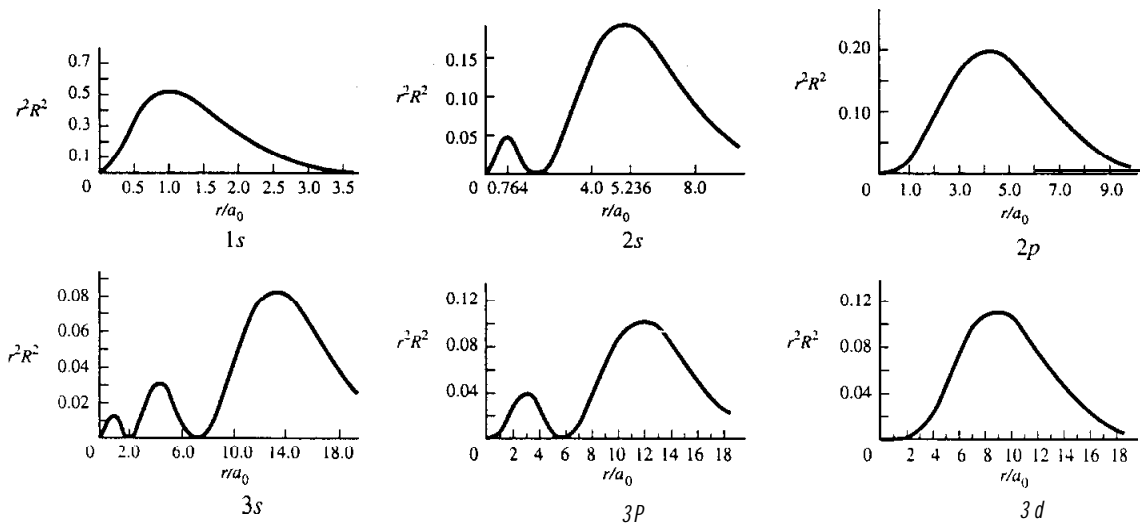
ฟังก์ชัน R ไม่ให้ความหมายทางกายภาพมากนัก แต่ R^2 เกี่ยวข้องโดยตรงกับความหนาแน่นของความน่าจะเป็น ψ^2 เนื่องจาก R^2 คือความน่าจะเป็นที่จะหาอิเล็กตรอนในปริมาตรเล็กๆ (dv) สำหรับค่า r ที่กำหนดให้จำนวนปริมาตรเล็กๆ $= 4\pi r^2$ ดังนั้นความน่าจะเป็นในการหาอิเล็กตรอนที่ระยะทาง r จากนิวเคลียส $= 4\pi r^2 \cdot R^2$

พล็อตค่า $4\pi r^2 \cdot R^2$ (หรือ $r^2 R^2$) เป็นฟังก์ชันกับระยะทางจากนิวเคลียสสำหรับ $n = 1, 2, 3$ แสดงในรูปที่ 1.6

สำหรับ 1s-ออร์บิทัล ระยะทางที่มีความหนาแน่นผิวมากที่สุดก็คือ a_0 ซึ่งถือว่าเป็น 'ขนาด' ของไฮโดรเจนอะตอม (52.9 พิโคเมตร) สำหรับ $n=2$ มีกราฟ 2 ชนิดคือ 2s และ 2p ในกราฟ 2s ค่า $r^2 R^2$ ลดลงถึงศูนย์ที่ระยะ $2a_0$ ผิวที่มีความน่าจะเป็นเท่ากับศูนย์นี้ก็คือ โหนด(node) ในกรณีนี้โหนดจะเป็นผิวทรงกลม(spherical surface) สำหรับ 2p-ออร์บิทัล มีโหนดผ่านนิวเคลียสเรียกว่า โหนดเชิงระนาบ (planar node) หรือ โหนดเชิงมุม (angular node) โดยทั่วไปออร์บิทัลจะมีจำนวนโหนดทั้งหมด $(n-1)$ แบบเชิงมุมมีจำนวนเท่ากับ l ส่วนที่เหลือคือ $(n-l-1)$ จะเป็นแบบเชิงรัศมี

สิ่งที่ต่างกันระหว่าง s-ออร์บิทัลและออร์บิทัลชนิดอื่นๆ ก็คือ s-ออร์บิทัลจะมีแอมพลิจูดมากที่สุดที่นิวเคลียส ขณะที่ออร์บิทัลชนิดอื่นๆจะมีโหนดเชิงมุมผ่านนิวเคลียสซึ่ง

ต่อไปจะพบว่ามีความสำคัญเกี่ยวข้องกับเสถียรภาพ(stability) ของออร์บิทัลและสมบัติที่เกี่ยวข้องกับพันธะ



รูปที่ 1.6 พล็อตของ r^2R^2 เป็นฟังก์ชันกับระยะทางจากนิวเคลียส สำหรับไฮโดรเจนออร์บิทัล $n = 1, 2, 3$

1.8.2 ฟังก์ชันคลื่นเชิงมุม (Angular Wavefunctions)

ค่าฟังก์ชันคลื่นเชิงมุม Θ และ Φ ให้ข้อมูลเกี่ยวกับทิศทางและขอบเขตของออร์บิทัลชนิดต่างๆ

ฟังก์ชันคลื่นเชิงมุมสำหรับออร์บิทัลที่เหมือนไฮโดรเจน(hydrogen-like) แสดงในตารางที่ 1.4 และ 1.5

ฟังก์ชันคลื่นเชิงมุมนี้เกี่ยวข้องกับเลขควอนตัม l และ m , ค่า m , นี้ ขึ้นกับค่า l โดยความสัมพันธ์ $l \geq |m|$ นั่นคือ m , เป็นเลขจำนวนเต็มที่มีค่าสัมบูรณ์น้อยกว่าหรือเท่ากับ l ถ้า $l=0$, m , ย่อมเท่ากับศูนย์ ถ้า $l=1$; m , อาจจะมีค่าใดค่าหนึ่งจาก +1, 0 หรือ -1 ซึ่งก็คือ p-ออร์บิทัลทั้ง 3 ถ้า $l=2$; m , อาจมีค่า +2, +1, 0, -1 หรือ -2 นั่นคือ d-ออร์บิทัลทั้งหมดมี 5 ออร์บิทัล ในทำนองเดียวกันนี้ f- และ g-ออร์บิทัล จะมีจำนวนเท่ากับ 7

และ 9 ตามลำดับ

ตารางที่ 1.4 ฟังก์ชันคลื่นเชิงมุม $\Theta(\theta)$ ในเทอมของ $\sin\theta$ และ $\cos\theta$

l	m_l	$\Theta(\theta)$	l	m_l	$\Theta(\theta)$
0	0	$\frac{\sqrt{2}}{2}$	2	0	$(\frac{\sqrt{2}}{4})(3\cos^2\theta - 1)$
1	0	$(\frac{\sqrt{6}}{2})(\cos\theta)$	2	± 1	$(\frac{\sqrt{15}}{2})(\sin\theta \cos\theta)$
1	± 1	$(\frac{\sqrt{3}}{2})(\sin\theta)$	2	± 2	$(\frac{\sqrt{15}}{4})(\sin^2\theta)$

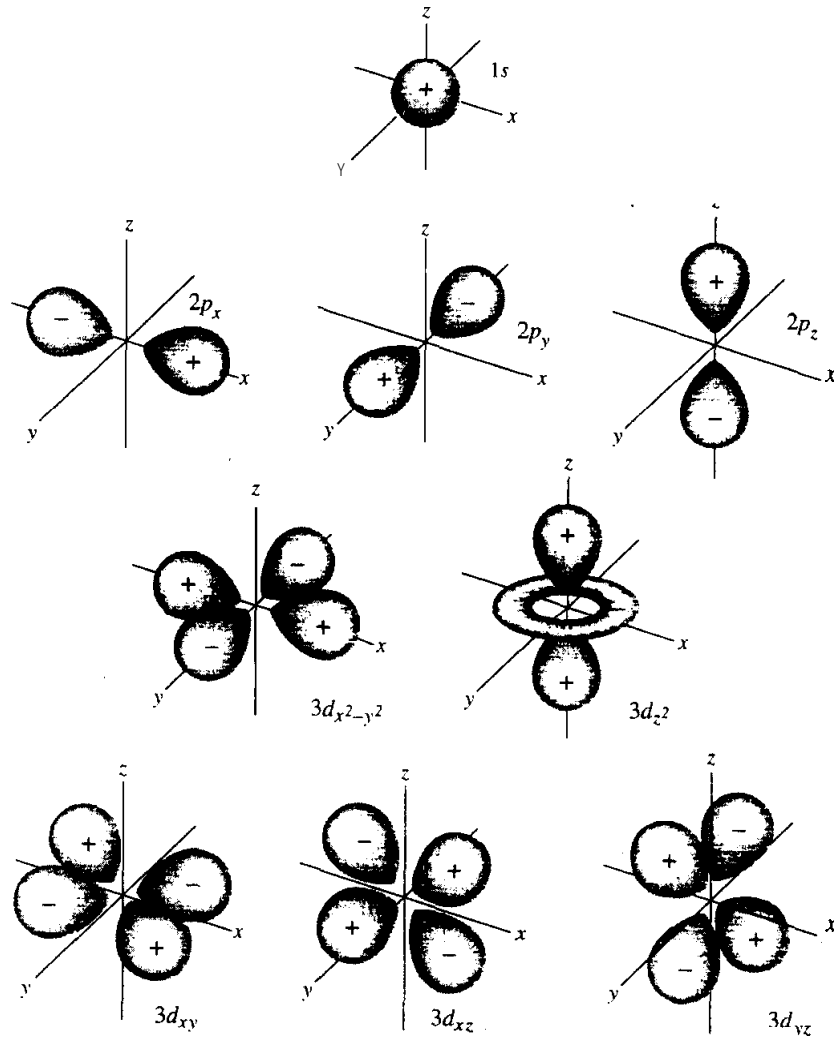
ตารางที่ 1.5 ฟังก์ชันคลื่นเชิงมุม $\Phi(\phi)$ ในเทอมของ $\sin\phi$ และ $\cos\phi$

m_l	$\Phi(\phi)$	m_l	$\Phi(\phi)$
0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	+2	$(\frac{1}{\sqrt{\pi}})(\cos 2\phi)$
+1	$(\frac{1}{\sqrt{\pi}})(\cos\phi)$	-2	$(\frac{1}{\sqrt{\pi}})(\sin 2\phi)$
-1	$(\frac{1}{\sqrt{\pi}})(\sin\phi)$		

จากตารางที่ 1.4 และ 1.5 จะเห็นว่า ผลคูณของฟังก์ชันคลื่น θ และ ϕ สำหรับ s-ออร์บิทัล ($l = 0, m_l = 0$) จะไม่มีเทอมเชิงมุม นั่นคือออร์บิทัลชนิดนี้เป็นทรงกลมไม่มีทิศทางที่แน่นอน ส่วน p-ออร์บิทัล มีรูปร่างคล้ายเลขแปดแต่มี 3 มิติ บริเวณตรงกลางระหว่างพู (lobes) ทั้งสองข้างมีโนดเชิงมุม p-ออร์บิทัลทั้งสามตั้งฉากร่วมกันหันทิศทางไปตามแกน x, y และ z นั่นคือ การที่เราระบุ p_x, p_y และ p_z ตามลำดับ

สำหรับ d-ออร์บิทัล ($l = 2$) จะมีโนดเชิงมุมเท่ากับสอง และมีรูปร่างเหมือนใบของต้นโคลฟเวอร์ (clover-leaf) มี 4 พูอยู่ตรงกันข้าม ในทางทฤษฎีสามารถสร้างได้ 6 ออร์บิทัล แบบแรกได้แก่ $d_{x^2-y^2}$ มีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในระนาบ xy ตามแกน x

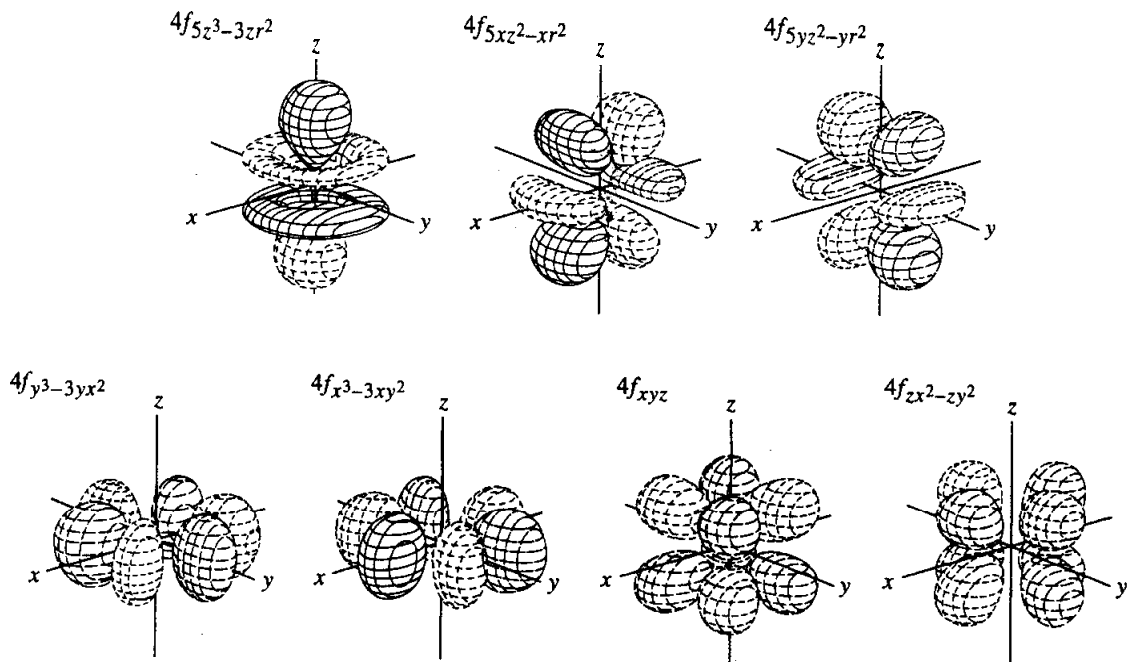
และแกน y แบบที่สองได้แก่ d_{xy} ซึ่งนอนอยู่ในระนาบเดียวกัน แต่อยู่ระหว่างแกน x และแกน y อีก 4 ออร์บิทัลก็สามารถสร้างได้ในลักษณะเดียวกันแต่อยู่คนละแนวแกน นั่นคือ d_{xz} , $d_{z^2-x^2}$, d_{yz} , $d_{z^2-y^2}$ เป็นต้น แต่อย่างไรก็ตาม สมการคลื่นมีได้เพียง 5d-ออร์บิทัลเท่านั้น ดังนั้นจึงมีการรวมเชิงเส้นของ $d_{z^2-x^2}$ และ $d_{z^2-y^2}$ ได้ออร์บิทัลใหม่เป็น d_{z^2} และมีรูปร่างต่าง



รูปที่ 1.7 ภาพแสดงรูปร่าง (shapes) ของออร์บิทัลที่เหมือนไฮโดรเจน ซึ่ง $n \leq 3$

จากอีก 4 ออร์บิทัล คือมี 2 พู ตามแกน z ทั้งสองพูมีเครื่องหมายเหมือนกันและมีวงแหวน (torus) ซึ่งมีเครื่องหมายตรงกันข้ามในระนาบ xy รูปที่ 1.7 แสดงออร์บิทัลที่เหมือนไฮโดรเจน ซึ่ง $n \leq 3$

สำหรับ f-ออร์บิทัลทั้ง 7 มีโนดเชิงมุมเท่ากับ 3 และมีรูปร่างแตกต่างกันไป ดังจะเห็นได้จากแผนภาพแสดงเส้นทาง 3 มิติ ในรูปที่ 1.8



รูปที่ 1.8 เส้นทางผิว 3 มิติ สำหรับ 4 f-ออร์บิทัลของไฮโดรเจน

เซต (set) ของเลขควอนตัม n , l และ m_l นี้ 1 เซต เพียงพอที่จะนิยามออร์บิทัลใดๆ ก็ได้ อย่างไรก็ตามจำเป็นที่จะต้องมียุคควอนตัมแบบที่สี่ เพื่อใช้บังคับอิเล็กตรอนที่อาศัยในออร์บิทัลนั้นว่ามีโมเมนตัมสปิน (spin momentum) อย่างไร นั่นคือเลขควอนตัม

สปิน m_s ซึ่งมีค่า $\pm \frac{1}{2}$ ดังนั้นอิเล็กตรอน 2 ตัวจึงอยู่ในออร์บิทัลตัวเดียวกันได้ แต่ต้องมีค่า m_s ต่างกัน นั่นคือ หลักการกีดกันออกไปของพอลลี (Pauli exclusion principle) หรืออาจพูดอีกอย่างได้ว่า จะไม่มีอิเล็กตรอน 2 ตัวในอะตอมหรือไอออนที่มีเลขควอนตัมทั้ง 4 เหมือนกันหมด

1.9 พลังงานออร์บิทัลของระบบอิเล็กตรอนเดี่ยว

ในการคำนวณพลังงานออร์บิทัลสำหรับระบบอิเล็กตรอนเดี่ยว สมการคลื่นจะให้ผลเหมือนกับที่ได้จากบอร์ซึ่ง $E = -\frac{Z^2 e^4 m}{8 \epsilon_0^2 n^2 h^2} = -\frac{kZ^2}{n^2}$ ให้สังเกตว่าพลังงานของออร์บิทัลจะมีเครื่องหมายเป็น - เสมอ ทั้งนี้เพราะพลังงานของอิเล็กตรอนอิสระ เมื่อไม่เกี่ยวข้องกับนิวเคลียสจะนิยามว่าเป็นศูนย์ เมื่อมีแรงดึงดูดสู่นิวเคลียสจะทำให้พลังงานลดลงและเพิ่มเสถียรภาพมากขึ้น

เนื่องจาก Z มีค่าคงที่สำหรับนิวเคลียสใดๆ พลังงานออร์บิทัลของระบบอิเล็กตรอนเดี่ยวจะขึ้นกับค่า n เท่านั้น นั่นคือเสถียรภาพสัมพัทธ์ (relative stabilities) ของออร์บิทัลจะเป็นดังนี้

$$1s > 2s = 2p > 3s = 3p = 3d > 4s = 4p = 4d = 4f > \dots$$

1.10 ระบบอิเล็กตรอนหลายตัว : การผ่านทะลุและการกำบัง (Penetration and Shielding)

ระบบที่มีอิเล็กตรอน ≥ 2 สมการชโรดิงเงอร์ต้องดัดแปร(modified)เพื่อให้ครอบคลุมถึงแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนด้วย (electron-electron repulsion) และแม้ว่าสามารถเขียนสมการคลื่นได้ แต่การแก้สมการโดยให้ถูกต้องตามหลักคณิตศาสตร์นั้น ไม่สามารถทำได้ มีข้อจำกัดมาก แต่อย่างไรก็ตามวิธีการหลายวิธีได้บ่งว่าออร์บิทัลในระบบอิเล็กตรอนหลายตัวและอิเล็กตรอนเดี่ยวไม่แตกต่างกันมากนัก ด้วยเหตุนี้ สมการคลื่นอันแรกจึงสามารถประยุกต์ใช้ได้กับอะตอมและไอออนทั่วไปได้

อย่างไรก็ดี เมื่อมีอิเล็กตรอน ≥ 2 ตัว จะมีความแตกต่างที่สำคัญเกิดขึ้น นั่นคือ ออร์บิทัล s, p, d และ f ของชั้นเดียวกันจะมีพลังงานแตกต่างกัน ทั้งนี้เนื่องมาจากความสามารถในการผ่านทะลุ (penetrating ability) ของอิเล็กตรอนในแต่ละออร์บิทัลเข้าไปในกลุ่มอิเล็กตรอนของออร์บิทัลอื่นๆ เพื่อที่จะมีอันตรกิริยา (interaction) กับนิวเคลียสนั้นไม่เท่ากัน

เพื่อที่จะให้เข้าใจแนวคิด(concept)ของการผ่านทะลุ เราจำเป็นต้องมองภาพออร์บิทัลของอะตอม ว่ามีศูนย์กลางทางเรขาคณิตอันเดียวกันคือนิวเคลียส นั่นคือออร์บิทัลทั้งหลายนั้นจะต้องมีการล้ำกัน(overlap)บ้าง ดังนั้นอิเล็กตรอนในออร์บิทัลหนึ่งจะกั้น (shieldหรือscreen)อิเล็กตรอนอื่นๆจากนิวเคลียส ทำให้เกิดประจุนิวเคลียสที่ยังผล(effective nuclear charge) มีสัญลักษณ์ Z^* ซึ่งจะมีค่าน้อยกว่าประจุนิวเคลียสจริงๆ คือ Z (จำนวนโปรตอนในนิวเคลียส)

สำหรับอิเล็กตรอนใดๆ ค่าประจุนิวเคลียสที่ยังผล

$$Z^* = Z - \Sigma S \quad (1.8)$$

เมื่อ ΣS คือผลรวมของผลการกั้นจากอิเล็กตรอนอื่นๆ ที่มีต่ออิเล็กตรอนนั้น

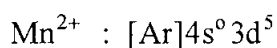
ตัวอย่างของการกั้นที่มีผลต่อเสถียรภาพ ได้แก่ 1s, 2s และ 2p-ออร์บิทัล จากการคำนวณพบว่า 2s-ออร์บิทัลจะซ้อนทับกับ 1s มากกว่า 2p-ออร์บิทัล นั่นคือ 2s-ออร์บิทัลจะผ่านทะลุ 1s-ออร์บิทัล ได้มากกว่า 2p-ออร์บิทัล (พูดอีกประการหนึ่งก็คือ 1s-ออร์บิทัลจะกั้น 2p-ออร์บิทัลได้มากกว่ากั้น 2s-ออร์บิทัล) นั่นคือในระบบหลายอิเล็กตรอน 2s-ออร์บิทัล จะเสถียรกว่า 2p-ออร์บิทัล ในทำนองเดียวกัน p-ออร์บิทัล จะผ่านทะลุได้มากกว่า d-ออร์บิทัล ซึ่งก็ย่อมจะมากกว่า f-ออร์บิทัล ดังนั้นลำดับของเสถียรภาพภายในชั้นควอนตัมหนึ่งๆ คือ $s > p > d > f$ และลำดับทั่วไปของเสถียรภาพของออร์บิทัลสำหรับระบบหลายอิเล็กตรอนจะเป็นดังนี้ $1s > 2s > 2p > 3s > 3p > 4s \approx 3d > 4p > 5s \approx 4d > 5p \dots$

1.11 โครงแบบอิเล็กตรอน (Electron Configuration)

จากหลักการสร้าง (the aufbau principle) ได้เสนอว่า สำหรับอะตอมหลายอิเล็กตรอน การจัดเรียงอิเล็กตรอนในออร์บิทัลจะเป็นไปตามลำดับในหัวข้อ 1.10 ซึ่งเป็นการง่ายที่จะหาโครงแบบของอิเล็กตรอนที่เสถียรที่สุด นั่นคือสถานะพื้น (ground state) การจัดเรียงสถานะพื้นที่ได้จากการทดลองทางสเปกโทรสโคปีสำหรับธาตุ 103 ธาตุ แสดงในตารางที่ 1.6

กฎ($n + 1$) มีข้อยกเว้นหลายแห่งในตารางที่ 1.6 นี้ เช่นในอนุกรมทรานซิชันแถวแรก อะตอมที่เป็นกลางเกือบทั้งหมดอิเล็กตรอนจะเข้าบรรจุใน 4s- ออร์บิทัลก่อน 3d ทั้งที่ d-ออร์บิทัลมีเลขควอนตัมน้อยกว่า ยกเว้นในกรณีของ Cr และ Cu (ในตาราง) กรณี 5s และ 4d ได้แก่ Nb Mo Ru Rh Pd และ Ag รวมทั้ง 6s 5d และ 4f ได้แก่ La Ce Gd Tb และ Au

เมื่ออิเล็กตรอนถูกดึงออกจากอะตอม แคตไอออนที่ได้จะมีการเปลี่ยนแปลง 2 ประการ คือ เมื่อจำนวนอิเล็กตรอนลดลง ค่าการผ่านทะลุหรือการกั้นลดลง ขณะที่ขนาดของแคตไอออนก็เล็กลงกว่าอะตอมเดิม การเปลี่ยนแปลงทั้งสองนี้ทำให้แคตไอออนคล้ายกับไฮโดรเจนอะตอมมากขึ้น ทำให้เลขควอนตัมหลักเป็นปัจจัยเด่นขึ้นมาในการบอกเสถียรภาพของออร์บิทัล นั่นคือแคตไอออนส่วนใหญ่อิเล็กตรอนชอบที่จะอยู่ใน $3d > 4s$ หรือ $4d > 5s$ และ $4f > 5d > 6s$ ตามลำดับ ซึ่งบ่งถึงสถานะพื้นของไอออนนั้นๆ ตัวอย่างเช่น โครงแบบที่มีพลังงานต่ำสุดของ Mn^0 Mn^+ และ Mn^{2+} คือ



โดยทั่วไปการเขียนโครงแบบของสถานะพื้นที่ถูกต้องสำหรับแคตไอออนโลหะทรานซิชัน ทำได้โดยเขียนโครงแบบอิเล็กตรอนของอะตอมเดิมก่อน จากนั้นจึงดึงจำนวนอิเล็กตรอนออกจาก s-ออร์บิทัล ซึ่งมีเลขควอนตัม n สูงกว่า

ตารางที่ 1.6 โครงแบบอิเล็กตรอนในวงภาคก๊าซของธาตุ 103 ธาตุ

เลขอะตอม	ธาตุ	โครงแบบ	เลขอะตอม	ธาตุ	โครงแบบ
1	H	$1s^1$	42	MO	$[\text{Kr}]4d^55s^1$
2	He	$1s^2$	43	Tc	$[\text{Kr}]4d^55s^2$
3	Li	$[\text{He}]2s^1$	44	Ru	$[\text{Kr}]4d^75s^1$
4	Be	$[\text{He}]2s^2$	45	Rh	$[\text{Kr}]4d^85s^1$
5	B	$[\text{He}]2s^22p^1$	46	Pd	$[\text{Kr}]4d^{10}$
6	C	$[\text{He}]2s^22p^2$	47	Ag	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$
7	N	$[\text{He}]2s^22p^3$	48	Cd	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^2$
8	O	$[\text{He}]2s^22p^4$	49	In	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^1$
9	F	$[\text{He}]2s^22p^5$	50	Sn	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^2$
10	Ne	$[\text{He}]2s^22p^6$	51	Sb	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^3$
11	Na	$[\text{Ne}]3s^1$	52	Te	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^4$
12	Mg	$[\text{Ne}]3s^2$	53	I	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^5$
13	Al	$[\text{Ne}]3s^23p^1$	54	Xc	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^6$
14	Si	$[\text{Ne}]3s^23p^2$	55	Cs	$[\text{Xe}]6s^1$
15	P	$[\text{Ne}]3s^23p^3$	56	Ba	$[\text{Xe}]6s^2$
16	S	$[\text{Ne}]3s^23p^4$	57	La	$[\text{Xe}]5d^16s^2$
17	Cl	$[\text{Ne}]3s^23p^5$	58	Ce	$[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$
18	Ar	$[\text{Ne}]3s^23p^6$	59	Pr	$[\text{Xe}]4f^36s^2$
19	K	$[\text{Ar}]4s^1$	60	Nd	$[\text{Xe}]4f^46s^2$
20	Ca	$[\text{Ar}]4s^2$	61	Pm	$[\text{Xe}]4f^56s^2$
21	Sc	$[\text{Ar}]3d^14s^2$	62	Sm	$[\text{Xe}]4f^66s^2$
22	Ti	$[\text{Ar}]3d^24s^2$	63	Eu	$[\text{Xe}]4f^76s^2$
23	V	$[\text{Ar}]3d^34s^2$	64	Gd	$[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$
24	Cr	$[\text{Ar}]3d^54s^1$	65	Tb	$[\text{Xe}]4f^96s^2$
25	Mn	$[\text{Ar}]3d^54s^2$	66	Dy	$[\text{Xe}]4f^{10}6s^2$
26	Fe	$[\text{Ar}]3d^64s^2$	67	Ho	$[\text{Xe}]4f^{11}6s^2$
27	Co	$[\text{Ar}]3d^74s^2$	68	Er	$[\text{Xe}]4f^{12}6s^2$
28	Ni	$[\text{Ar}]3d^84s^2$	69	Tm	$[\text{Xe}]4f^{13}6s^2$
29	Cu	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$	70	Yb	$[\text{Xe}]4f^{14}6s^2$
30	Zn	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$	71	Lu	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^16s^2$
31	Ga	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^1$	72	Hf	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^26s^2$
32	Ge	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^2$	73	Ta	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^36s^2$
33	As	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^3$	74	W	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^46s^2$
34	Se	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^4$	75	Re	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^56s^2$
35	Br	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^5$	76	Os	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^66s^2$
36	Kr	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^6$	77	Ir	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^76s^2$
37	Rb	$[\text{Kr}]5s^1$	78	Pt	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^96s^1$
38	Sr	$[\text{Kr}]5s^2$	79	Au	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$
39	Y	$[\text{Kr}]4d^15s^2$	80	Hg	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$
40	Zr	$[\text{Kr}]4d^25s^2$	81	Tl	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$
41	Nb	$[\text{Kr}]4d^45s^1$	82	Pb	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$

ตารางที่ 1.6 (ต่อ)

เลขอะตอม	ธาตุ	โครงแบบ	เลขอะตอม	ธาตุ	โครงแบบ
83	Bi	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$	94	Pu	$[\text{Rn}]5f^67s^2$
84	Po	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^4$	95	Am	$[\text{Rn}]5f^77s^2$
85	At	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^5$	96	Cm	$[\text{Rn}]5f^76d^17s^2$
86	Rn	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$	97	Bk	$[\text{Rn}]5f^97s^2$
87	Fr	$[\text{Rn}]7s^1$	98	Cf	$[\text{Rn}]5f^{10}7s^2$
88	Ra	$[\text{Rn}]7s^2$	99	Es	$[\text{Rn}]5f^{11}7s^2$
89	Ac	$[\text{Rn}]6d^17s^2$	100	Fm	$[\text{Rn}]5f^{12}7s^2$
90	Th	$[\text{Rn}]6d^27s^2$	101	Md	$[\text{Rn}]5f^{13}7s^2$
91	Pa	$[\text{Rn}]5f^26d^17s^2$	102	No	$[\text{Rn}]5f^{14}7s^2$
92	U	$[\text{Rn}]5f^36d^17s^2$	103	Lr	$[\text{Rn}]5f^{14}6d^17s^2$
93	Np	$[\text{Rn}]5f^46d^17s^2$			

1.12 กฎของฮุนด์ (Hund's Rules)

ในกรณีที่ออร์บิทัลมีพลังงานเท่ากัน ≥ 2 เรียกว่า *ดีเจนเนอเรตออร์บิทัล* (degenerate orbitals) และถ้ามีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ไม่เต็ม จะให้สถานะ(states) หรือ โครงแบบย่อย (subconfigurations) ที่ต่างกัน ดังเช่น 2p-ออร์บิทัลของคาร์บอนอะตอม ซึ่งโครงแบบอิเล็กตรอนเป็น $1s^2 2s^2 2p^2$ สถานะที่เสถียรที่สุดคือสถานะที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยวมากที่สุด และถ้ามีจำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยวเท่ากัน สถานะที่มีมัลติพลิตี (multiplicity) หรือสปินรวม (total spin) มากกว่าจะเสถียรมากที่สุด ดังนั้นพลังงานสัมพัทธ์ (relative energies) สำหรับ 2p-ออร์บิทัล ของ C จะเป็นดังนี้

$\uparrow\downarrow$	—	—	สถานะเร้า	E
\uparrow	\downarrow	—	สถานะเร้า	↑
\uparrow	\uparrow	—	สถานะพื้น	พลังงาน

ช่องว่างระหว่างพลังงานของสถานะพื้นและสถานะเร้าอันแรกเรียกว่า พลังงานแลกเปลี่ยน (exchange energy) คือพลังงานที่ต้องการที่จะให้อิเล็กตรอนเปลี่ยนสปินจาก “ขึ้น” เป็น “ลง” ส่วนความแตกต่างระหว่างสถานะเร้าทั้งสอง เรียกว่า พลังงานสหสัมพันธ์ (correlation energy) ซึ่งมาจากการที่อิเล็กตรอนที่อยู่ในออร์บิทัลเดียวกันจะผลักรันมากกว่าเมื่ออยู่คนละออร์บิทัล

กฎนี้มีประโยชน์ในการทำนายสมบัติทางแม่เหล็ก(magnetic properties) ตัวอย่างเช่น เราทราบว่าอะตอมของเหล็กในสถานะพื้นเป็น พาราแมกเนติก (paramagnetic) นั่นคือต้องมีอิเล็กตรอนเดี่ยว ≥ 1 โครงแบบอิเล็กตรอนของเหล็ก = $[\text{Ar}]4s^2 3d^6$ $\uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$
 $\uparrow \uparrow$ มีอิเล็กตรอนเดี่ยวถึง 4 ตัว ซึ่งสอดคล้องกับที่ได้จากการศึกษาทางแม่เหล็ก

1.13 สถานะของอะตอมและเทอมสัญลักษณ์ (Atomic States and Term Symbols)

โครงแบบอิเล็กตรอนของอะตอมแบบเดี่ยวอาจมีสถานะพลังงาน(energy states) ได้หลายสถานะ ดังตัวอย่างโครงแบบอิเล็กตรอนของ C = $1s^2 2s^2 2p^2$ ที่ได้กล่าวไปแล้วในหัวข้อที่ผ่านมา ซึ่งการจัดเรียงแต่ละแบบมีพลังงานต่างกัน การหาสถานะพลังงานพร้อมทั้งสัญลักษณ์ของเทอมสามารถทำได้โดยการนิยามเทอมต่างๆดังต่อไปนี้คือ:

ค่าโมเมนตัมเชิงมุมของออร์บิทัลรวม(Total orbital angular momentum) $\Rightarrow L$

ค่าโมเมนตัมเชิงมุมของสปินรวม(Total spin angular momentum) $\Rightarrow S$

ค่าโมเมนตัมเชิงมุมรวม(Total angular momentum) $\Rightarrow J$

เทอมสัญลักษณ์ (Term symbol) คือ $^{2s+1}L_J$ สถานะ S, P, D, F, G... ใช้แทนค่า $L = 0, 1, 2, 3, 4...$ เช่นเดียวกับ s, p, d, f ... ใช้แทน $I = 0, 1, 2, 3 ...$ ส่วนค่าที่เป็นไปได้ของ $J = L + S, L + S - 1, ... |L - S|$

1.13.1 สถานะพลังงานของอะตอมหรือไอออนที่มีอิเล็กตรอนเดียว

ค่า L เป็นของออร์บิทัลที่มีอิเล็กตรอนนั้นอยู่ ดังนั้นเทอม S, P, D, F, \dots จึงสอดคล้องกับออร์บิทัล s, p, d, f, \dots และเนื่องจากมีอิเล็กตรอนตัวเดียว $m_s = +\frac{1}{2}$ หรือ $-\frac{1}{2}$ ดังนั้น $s = \frac{1}{2} \Rightarrow S = \frac{1}{2}$ ด้วยเหตุนี้ $2S+1 = 2$ เสมอ ค่า $2S+1$ นี้เรียกว่า 'สปินดีเจนเนอเรซี' (spin degeneracy) หรือ *มัลติพลิตีตี* (multiplicity) ของอะตอม

ตัวอย่าง : เทอมสัญลักษณ์ของสถานะพื้นของไฮโดรเจนอะตอม $1s^1 \Rightarrow {}^2S_{1/2}$ เนื่องจาก $S = \frac{1}{2}, L = 0, J = \frac{1}{2}$ ในกรณีของไฮโดรเจนอะตอมสถานะเร้าแบบแรก คือ $2s^1$ เทอมสัญลักษณ์ $\Rightarrow {}^2S_{1/2}$ เหมือนกับสถานะพื้นแต่พลังงานต่างกัน เพื่อให้ไม่ให้สับสนเราอาจเขียนแยกได้เป็น $1s^2S_{1/2}$ และ $2s^2S_{1/2}$

ถ้าไฮโดรเจนอะตอมอยู่ในสถานะเร้าแบบที่สองคือ $2p^1$ เทอมสัญลักษณ์จะเป็น $\Rightarrow {}^2P_{3/2}, {}^2P_{1/2}$ นั่นคือเกิด 2 สถานะพลังงานจาก 1 โครงแบบอิเล็กตรอน ความแตกต่างของพลังงาน (ΔE) ระหว่าง 2 สถานะนี้มาจากการคู่ควบสปิน-ออร์บิต (spin-orbit coupling) ซึ่งจะได้กล่าวถึงต่อไป นั่นคือค่า L และ S จะรวมได้ 2 แบบที่แตกต่างกัน $L \pm S \Rightarrow 3/2$ และ $1/2$

	$2p^2P_{3/2}$ 82259.212	
$2s^2S_{1/2}$ <u>82258.942</u>		
	$2p^2P_{1/2}$ 82258.907	
พลังงาน (cm^{-1})		
$1s^2S_{1/2}$ ($\equiv 0$)		$1s^2S_{1/2}$ ($\equiv 0$)

รูปที่ 1.9 แสดงสถานะพลังงานสัมพัทธ์ที่เกิดจาก $1s^1 2s^1$ และ $2p^1$ ของไฮโดรเจนอะตอม

จะเห็นว่า $^2P_{3/2}$ และ $^2P_{1/2}$ ต่างกันเล็กน้อย แสดงว่าการคู่ควบสปิน-ออร์บิต น้อยใน H อะตอม

1.13.2 สถานะพลังงานในอะตอมหลายอิเล็กตรอน

มี 2 กรณีคือ กรณีแรกสำหรับอะตอมที่มีอิเล็กตรอนแต่ละอิเล็กตรอนอยู่ใน เลขควอนตัม n และ l ต่างกัน เรียกว่า อิเล็กตรอนไม่สมมูลกัน (nonequivalent electrons) กรณีนี้ค่าโมเมนตัมเชิงมุมของสปินรวม

$$S = s_1 + s_2 + s_3 + \dots + s_n ; S_1 + s_2 + \dots + s_n - 1 ; S_1 + s_2 + \dots + s_n - 2$$

ดังนั้น S จะมีค่า = $\frac{n}{2}, \frac{n}{2} - 1, \frac{n}{2} - 2, \dots, 0$ (เมื่อ n เป็นเลขคู่)

และ = $\frac{n}{2}, \frac{n}{2} - 1, \frac{n}{2} - 2, \dots$ (เมื่อ n เป็นเลขคี่)

และค่าโมเมนตัมเชิงมุมของออร์บิตัลรวม L จะ = $l_1 + l_2 + \dots + l_n ; l_1 + l_2 + \dots + l_{n-1} ; l_1 + l_2 + \dots + l_{n-2}$

ถ้าค่า l เท่ากันทั้งหมด ค่าต่ำสุดจะเท่ากับศูนย์ แต่ถ้ามีค่า l ค่าใดค่าหนึ่งมากกว่า ค่าต่ำสุดจะเท่ากับผลต่างของค่า l ของอิเล็กตรอนตัวที่ต่างไปกับค่า l รวมของอิเล็กตรอนที่ เท่ากัน

ตัวอย่าง : ค่า L และ S ที่เป็นไปได้ของโครงแบบอิเล็กตรอน $2p^1 3p^1$ ($l_1=1, l_2=1$)

$$\therefore L = 2, 1, 0 ; S = 1, 0$$

แต่ถ้าโครงแบบอิเล็กตรอนเป็น $2p^1 3p^1 4f^1$ จะได้ว่า

$$L = 5, 4, 3, 2, 1 ; S = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$$

ถ้าทราบ L, S ก็หาค่า J ได้ เช่น $L=2, S=1 \Rightarrow J=3, 2, 1$ และเนื่องจาก อิเล็กตรอนไม่ได้อยู่ในออร์บิตัลเดียวกัน จึงเป็นไปตามหลักการกั้นออกไปของพอลลี ค่า L และ S จึงเป็นไปได้อย่างทั้งหมด ตารางที่ 1.7 เป็นเทอมที่เกิดจากโครงแบบ $2p^1 3p^1$

ตารางที่ 1.7 เทอมที่เกิดจากโครงแบบอิเล็กตรอนที่ไม่สมมูลกัน $2p^1 3p^1$

L	S	
	0	1
2	1D_2	$^3D_{3,2,1}$
1	1P_1	$^3P_{2,1,0}$
0	1S_0	3S_1

อีกกรณีหนึ่งคือ อิเล็กตรอนอยู่ในเลขควอนตัม n และ l เดียวกัน เช่น C ซึ่งอิเล็กตรอนทั้ง 2 ตัวสุดท้ายอยู่ในชั้น $2p [1s^2 2s^2 2p^2]$ ถือว่า อิเล็กตรอนสมมูลกัน (equivalent electrons) ถึงแม้ว่า p-ออร์บิทัลจะมีพลังงานเท่ากันก็ตาม แต่อิเล็กตรอนที่บรรจุอยู่จะมีอันตรกิริยากัน ทำให้เกิดสถานะพื้นและสถานะเร้ามากกว่า 1 สถานะ นอกเหนือจากแรงผลักทางไฟฟ้าสถิตย์ (electrostatic repulsion) แล้ว อิเล็กตรอนยังมีอิทธิพลซึ่งกันและกัน โดยเกิดอันตรกิริยาหรือการคู่ควบ (coupling) ของสนามแม่เหล็กที่เกิดขึ้นจาก การสปินและการคู่ควบของสนามที่เกิดจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในออร์บิทัล เมื่ออิเล็กตรอนเพิ่มขึ้นหลายตัว สถานะพลังงานที่ได้ก็จะขึ้นกับค่าโมเมนตัมเชิงมุมของออร์บิทัลรวมของอิเล็กตรอนทั้งหมด นั่นคือ

$$M_L = \sum m_l = m_{l_1} + m_{l_2} + m_{l_3} + \dots + m_{l_n}$$

เมื่อ M_L มีค่าจาก $L, L-1, \dots, 0, \dots, -L$ ทั้งหมดมี $(2L + 1)$ ค่า

ในขณะเดียวกันสถานะพลังงานก็ขึ้นกับค่าโมเมนตัมเชิงมุมของสปินรวมด้วย นั่นคือ

$$M_S = \sum m_s = m_{s_1} + m_{s_2} + m_{s_3} + \dots + m_{s_n}$$

เมื่อ M_S มีค่าจาก $S, S-1, \dots, -S$ ทั้งหมดมี $(2S + 1)$ ค่า

ในอะตอม ผลทางแม่เหล็กของ L และ S นี้จะมีอันตรกิริยาหรือคู่ควบกันอีกเกิดเป็นเลขควอนตัมใหม่ คือค่า J ซึ่งเป็นเลขควอนตัมของโมเมนตัมเชิงมุมรวมที่ได้จากการ

รวมทางเวกเตอร์ของ L และ S นั้นเอง การคู่ควบที่ได้จากผลของสปินและออร์บิทัลรวมดังกล่าวนี้เรียกว่า *การคู่ควบรัสเซลล์-ซอนเดอร์* (Russell - Saunde หรือ LS coupling)

ตัวอย่าง : การหาเทอมสัญลักษณ์ของ Li อะตอมในสถานะพื้น $1s^2 2s^1$

1) หาค่าที่เป็นไปได้ของ M_L

$$M_L = m_{l_1} + m_{l_2} + m_{l_3} = 0+0+0 = 0$$

2) หาค่าที่เป็นไปได้ของ L

$$M_L = 0 ; L = 0$$

3) หาค่าที่เป็นไปได้ของ M_S

$$M_S = m_{s_1} + m_{s_2} + m_{s_3}$$

$$\text{เนื่องจาก } m_{s_1} = +\frac{1}{2} ; m_{s_2} = -\frac{1}{2} \text{ และ } m_{s_3} = \pm\frac{1}{2}$$

$$\therefore M_S = +\frac{1}{2} \text{ หรือ } -\frac{1}{2}$$

4) หาค่าที่เป็นไปได้ของ S

$$M_S = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} ; S = \frac{1}{2}$$

นั่นคือ เทอมของสถานะพื้นของ Li อะตอม $l = 0 ; S = \frac{1}{2} ; J = \frac{1}{2} \Rightarrow {}^2S_{1/2}$

ในกรณีที่เป็นสถานะเร้าของ Li อะตอม $1s^2 2p^1$ เราจะได้

$$M_L = 1, 0, -1 ; L = 1$$

$$M_S = +\frac{1}{2} ; S = \frac{1}{2}$$

ซึ่ง $\Rightarrow {}^2P_{3/2} {}^2P_{1/2}$ นั่นคือสถานะเร้าของ Li อะตอมมี 2 เทอม

จากตัวอย่างของ Li อะตอมนี้ จะเห็นว่าการหาจำนวนสถานะพลังงานที่เกิดจากโครงสร้างอิเล็กตรอนแบบใดแบบหนึ่ง ไม่จำเป็นต้องคิดถึงชั้นที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่เต็ม (filled-subshell) ก็ได้ เนื่องจากว่าเราจะได้ $M_L = 0 (L=0)$ และ $M_S = 0 (S=0)$ เสมอ

กรณีของ Li ง่าย แต่การหาสถานะพลังงานของโคจรแบบอิเล็กตรอนที่ซับซ้อนขึ้นต้องสร้างแผนภูมิของ M_L และ M_S ที่เป็นไปได้ ตัวอย่างเช่น C อะตอมสถานะพื้น $1s^2 2s^2 2p^2$ พิจารณาเฉพาะอิเล็กตรอนในชั้นที่ไม่เต็ม คือ $2p^2$

อิเล็กตรอนทั้งสองมีค่า $l = 1 \therefore m_l = +1, 0$ และ -1 และอิเล็กตรอนแต่ละตัวมีค่า $m_s = +\frac{1}{2}$ หรือ $-\frac{1}{2}$ เขียนค่าที่เป็นไปได้ทั้งหมดดังในตารางที่ 1.8

ทั้งหมดจะมี 15 ค่าที่เป็นไปได้ตามหลักการพอลลิ ค่า $M_S = \Sigma m_s$; $M_L = \Sigma m_l$ จากตารางที่ 1.8 หาค่า L และ S ได้ โดยครั้งแรกเลือกค่า M_S ที่มากที่สุด (maximum M_S) ก่อน และเลือกค่า M_L ที่มากที่สุด (maximum M_L) ที่เกี่ยวข้องด้วย จะได้ $M_S = 1$ และ $M_L = 1$ (หมายเลข 10 ในตาราง) และสอดคล้องกับกลุ่มของเทอมซึ่ง $L = 1$; $S = 1$ ทั้งหมด เนื่องจาก $L = 1$ เท่ากับสถานะ P และ $S = 1$ มีมัลติพลีซิตี $(2S + 1) = 3$ จึงมีสถานะเป็น 3P (triplet P state)

ถ้า $L = 1$; M_L มีค่า $+1, 0$ และ -1

ถ้า $S = 1$; M_S มีค่า $+1, 0$ และ -1

จึงมีทั้งหมด 9 การรวมเข้า (combinations) ที่ให้ 3P

$M_L = +1$; $M_S = +1, 0, -1$

$M_L = 0$; $M_S = +1, 0, -1$

$M_L = -1$; $M_S = +1, 0, -1$

ส่วนที่เหลืออีก 6 ค่า เราเลือกค่า M_S และ M_L ที่มากที่สุดออกมาอีก ซึ่งจะได้ $M_S = 0$ และ $M_L = 2$ ซึ่งจากนี้เราได้ $L = 2$ และ $S = 0$ นั่นคือ $L = 2$ เป็นสถานะ D ส่วน $S = 0$ มีมัลติพลีซิตี $(2S + 1) = 1$ ได้สถานะเป็น 1D (singlet D state)

ถ้า $L = 2$; M_L มีค่า $+2, +1, 0, -1, -2$

$S = 0$; $M_S = 0$

ตารางที่ 1.8 ค่าที่เป็นไปได้ (allowed values) ของ m_l และ m_s สำหรับโครงแบบ p^2

	$m_l = +1$	0	-1	M_S	M_L	Term symbols
1	↑↓			0	2	1D
2		↑↓		0	-2	1D
3		↑↓		0	0	
4	↑		↓	0	0	$^3P, ^1D, ^1S$
5	↓		↑	0	0	
6	↑	↓		0	1	$^3P, ^1D$
7	↓	↑		0	1	
8		↑	↓	0	-1	$^3P, ^1D$
9		↓	↑	0	-1	
10	↑	↑		1	1	3P
11	↑		↑	1	0	3P
12		↑	↑	1	-1	3P
13	↓	↓		-1	1	1P
14	↓		↓	-1	0	3P
15		↓	↓	-1	-1	3P

ดังนั้นมีการรวมเข้าทั้งหมด 5 แบบที่ให้ 1D ส่วนที่เหลืออีก 1 ชุด คือ $M_L = 0$; $M_S = 0$ ซึ่งสอดคล้องกับ $L = 0$, $S = 0$ จะให้ 1S (singlet S state)

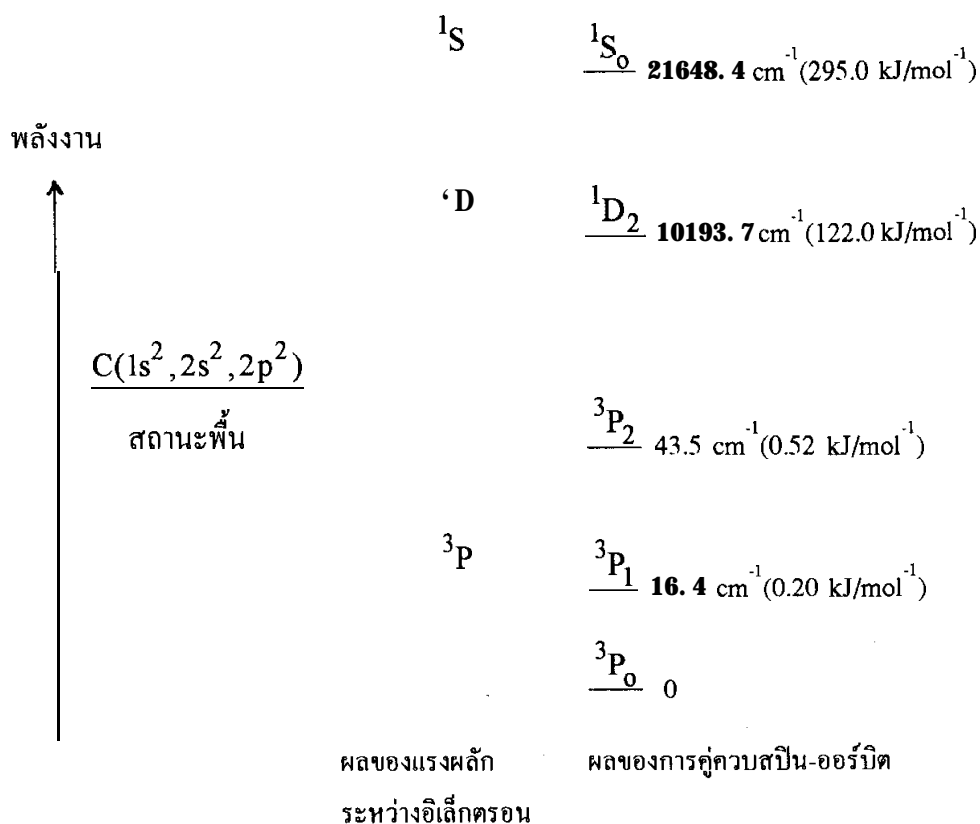
จะเห็นว่าการจัดเรียงอิเล็กตรอนทั้ง 15 แบบที่เป็นไปได้ จะให้เทอมสถานะ 3P , 1D , 1S และค่า M_L และ M_S ที่เหมือนกัน แต่โครงแบบอิเล็กตรอนต่างกันก็จะให้เทอมที่ต่างกัน (ดังกรณีหมายเลข 3,4,5)

สำหรับ 3P มีค่า $J = 2, 1, 0$ ตามลำดับ $\Rightarrow ^3P_2$, 3P_1 และ 3P_0

1.13.3 การหาเทอมที่มีสถานะพื้น

เมื่อเราทราบเทอมต่างๆที่เกิดขึ้นแล้วจะสามารถหาลำดับของพลังงานและสถานะพื้นได้ โดยใช้กฎของฮุนด์ ดังต่อไปนี้

- 1) สถานะพื้นเทอมจะมีมัลติพลิตีมากที่สุด ดังนั้น สำหรับ C อะตอมได้แก่ $^3P_{2,1,0}$
- 2) เทอมที่มีมัลติพลิตีเท่ากัน สถานะที่มีค่า L สูงกว่าจะเสถียรมากกว่า ดังนั้น 1D จึงเสถียรกว่า 1S



รูปที่ 1.10 การแยกของเทอมในสถานะพื้นของคาร์บอน

3) สำหรับค่า S และ L ค่าหนึ่ง ค่า J ที่น้อยที่สุด (minimum) จะเสถียรที่สุดในชั้นที่มีอิเล็กตรอนน้อยกว่าครึ่งหนึ่ง และค่า J ที่มากที่สุด (maximum) จะเสถียรมากในชั้นที่มีอิเล็กตรอนมากกว่าครึ่งหนึ่ง

ดังนั้นในกรณีของ C อะตอม 3P_0 จึงเป็นสถานะพื้น ดังในรูปที่ 1.10 แสดงให้เห็นการแยกของเทอมในสถานะพื้นของคาร์บอน ซึ่งเกิดจากผลของแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนและผลของการคู่ควบสปิน-ออร์บิต

แบบฝึกหัดและคำถามท้ายบท

- 1.1 จงนิยาม (ก) ควอนไทเซชันของพลังงาน
(ข) เลขควอนตัมหลัก
และอธิบายความสัมพันธ์ระหว่างเลขควอนตัมโมเมนตัมเชิงมุมของออร์บิทัลที่เป็นไปได้กับเลขควอนตัมหลัก
- 1.2 พิจารณาไฮโดรเจน 2 อะตอม อะตอมแรกมีอิเล็กตรอนอยู่ใน $n = 1$ อะตอมที่สองมีอิเล็กตรอนอยู่ใน $n = 4$
(ก) อะตอมใดมีโครงสร้างแบบอิเล็กตรอนเป็นสภาวะพื้น
(ข) อะตอมใดซึ่งอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ได้เร็วกว่า
(ค) วงโคจรใดมีรัศมีใหญ่กว่า
(ง) อะตอมใดจะมีพลังงานอ็อกไซเดชันมากกว่า
- 1.3 จงเขียนสมการแสดงการหาความยาวคลื่นของแสงซึ่งถูกปล่อยออกมาโดย He^+ อีออนเมื่อสลาย (decay) จากเลขควอนตัม $n = 4$ ไปยัง $n = 3$ โดยให้สมการที่แสดงอยู่ในฟังก์ชันของ m , e , h , π และ c เท่านั้น จากนั้นให้คำนวณความยาวคลื่นออกมาเป็นตัวเลข (ไม่ต้องคำนึงถึงมวลลดทอน)
- 1.4 จงคำนวณหาพลังงาน ความยาวคลื่น และเลขคลื่นของโฟตอนของแสงในช่วงที่มองเห็นได้ (visible light) ซึ่งมีความถี่เท่ากับ 0.66×10^{15} เฮิรตซ์
- 1.5 จงคำนวณความยาวคลื่นเดอบรอกลี ของ
(ก) อิเล็กตรอนซึ่งกำลังเคลื่อนที่ด้วยความเร็ว $1/12$ เท่าของความเร็วแสง
(ข) อนุภาคที่มีมวล 400 กรัม เคลื่อนที่ด้วยความเร็ว 10 กิโลเมตรต่อชั่วโมง
- 1.6 จงเขียนรูปแบบทั่วไปของสมการชโรดิงเงอร์ และนิยามแต่ละเทอม
- 1.7 สำหรับอะตอมมิคออร์บิทัลของชั้น 2s, 2p, 3d และ 4p จงสเก็ตช์ (sketch)
(ก) ฟังก์ชันคลื่นเชิงรัศมี R
(ข) ฟังก์ชันความน่าจะเป็นเชิงรัศมี $r^2 R^2$

