บทที่ 5
Term Symbols สำหรับอิออนอิสระ (free ions)

ในการกล่าวถึงระดับพลังงานของอิเลคตรอนในอะตอม โดยหลักการของ Electronic States ซึ่งมาจากการจัดเรียงตัวของอิเลคตรอน (Electronic Configuration) เช่น อะตอมที่มี p^2 configuration นั้น เมื่ออะตอมมีจำนวนอิเลคตรอนมากขึ้น (polyelectron atom) อาจใช้ Electronic States บอกถึงระดับพลังงานของอิเลคตรอนในอะตอมได้ไม่สมบูรณ์ เพราะอะตอมที่มี p^2 configuration นั้นมีระดับพลังงานที่แยกออกเป็น ระดับพลังงานย่อยถึง 3 ระดับ ซึ่งแตกต่างกันทั้งในด้าน orbital angular momentum, spin angular momentum และโดยเฉพาะอย่างยิ่งในด้านพลังงานที่แตกต่างกันประมาณ 400 kJ mol^{-1} การใช้หลักการของ Russell-Saunders Scheme ซึ่งคำนึงถึงแรงที่มาจาก Interelectronic repulsion และ Spin-orbit interaction โดยแสดงในรูปของ Term Symbols สามารถบอกถึงระดับพลังงานของอิเลคตรอนในอะตอมได้สมบูรณ์กว่า

โดยทั่วไป ระดับพลังงานของอิเลคตรอนในอะตอม จะประกอบด้วยระดับพลังงานย่อย เรียกว่า **states** ซึ่งเป็นระดับพลังงานที่มีค่าของโมเมนตัมเชิงมุมรวม (**Total angular momentum**) ซึ่งค่าโมเมนตัมเชิงมุมรวมนี้ได้จากผลรวมของ Orbital angular momentum และ Spin angular momentum ดังนั้น ระดับพลังงานที่แตกต่างกันทั้งสามระดับของ p^2 configuration นั้น มาจากการที่แต่ละอิเลคตรอนซึ่งมีค่า Orbital angular momentum และ Spin angular **momentum** เกิดการคู่ควบ(couple) กัน ได้เป็นผลรวมของโมเมนตัมเชิงมุมทั้งหมดนั่นเอง ปกติการคำนวณหาปริมาณดังกล่าวเป็นเรื่องสลับซับซ้อนจึงทำได้ยาก อย่างไรก็ตามจากผลของการทดลอง และจากกฎของ Russell-Saunders Scheme

ซึ่งเสนอขึ้นมาโดย H.N.Russell และ F.A.Saunders นั้น สามารถใช้คาดคะเนหาระดับพลังงานต่าง ๆ และบอกถึงสภาพของอะตอมอย่างสมบูรณ์และถูกต้องได้

เพื่อให้การหาระดับพลังงานของอิเลคตรอนในอะตอมโดยกฎของ Russell-Saunders Scheme ง่ายขึ้น H.N.Russell และ F.A.Saunders ให้ระบุพลังงาน โมเมนตัมเชิงมุมของทั้งออร์บิทัล และ spin โดยแสดงในรูปของสัญญลักษณ์แทน สัญญลักษณ์ที่แสดงถึงระดับพลังงานของอิเลคตรอนในอะตอมเรียกว่า Term Symbols

5.1 <u>เลขควันตัม (Quantum Numbers)</u>

ก่อนที่จะกล่าวถึงรายละเอียดของ Term Symbols มีความจำเป็นที่จะกล่าวถึงเลขควันตัมทั้งสี่ชนิดก่อน เนื่องจาก Term Symbols อาศัยหลักการเริ่มต้นจากเลขควันตัมสี่ชนิด การทราบเลขควันตัมทั้งสี่ชนิดของอิเลคตรอนในอะตอมหมายถึงการทราบสถานภาพของอิเลคตรอนในอะตอม อิเลคตรอนแต่ละตัวมีค่าเลขควันตัมทั้งสี่ชนิดนี้แต่ละชุดไม่ซ้ำแบบกับของอิเลคตรอนตัวอื่น ทั้งนี้เป็นไปตามหลักการของกฎการกีดกันของพอลี่ (Pauli exclusion principle) ดังนั้นในอะตอมเดียวกันอิเลคตรอนสองตัวอาจจะมีเลขควันตัมทั้งสามชนิดเหมือนกันได้ แต่เลขควันตัมชนิดที่สี่ต้องต่างกันกฎการกีดกันของพอลี่นี้ทำให้มีอิเลคตรอนเกินกว่าสองตัวในออร์บิทอลที่กำหนดให้ไม่ได้ ดังนั้นค่าเลขควันตัมแต่ละชุดซึ่งผูกพันกับการเคลื่อนที่แบบต่าง ๆ ของอิเลคตรอนนั้นตรงกับฟังค์ชันคลื่น (wave function) ของอิเลคตรอนตัวหนึ่งในอะตอมและเป็นสิ่งกำหนดสถานะพลังงาน

เลขควันตัมทั้งสี่ชนิดได้แก่

5.1.1 <u>Principle quantum number (n)</u>

ควันตัมนัมเบอร์ชนิดนี้บอกให้ทราบถึงระดับพลังงานหลัก (Principle energy levels) ของอิเลคตรอนนั้น ๆ ในอะตอม และยังบอกให้ทราบถึงระยะทางมากน้อยที่อิเลคตรอนอยู่ห่างจากนิวเคลียส n อาจมีค่าเป็นจำนวนเต็ม บวก ตั้งแต่ 1 ไปจนถึงค่าอนันต์ (∞) ดังนี้ $n = 1, 2, 3, 4, \ldots\ldots\ldots$

อิเลคตรอนที่มี n=1 อยู่ใกล้นิวเคลียสมากที่สุด n ยิ่งมีค่ามาก อิเลคตรอนยิ่งมีระดับพลังงานอยู่ห่างจากนิวเคลียสออกไป ซึ่งค่าของ n นี้กำหนดไว้ให้ตรงกับตัวอักษรไว้กำกับชั้นของอิเลคตรอนในแต่ระดับพลังงานของอิเลคตรอนในอะตอม คือ .

ถ้า n = 1 หมายความว่า อิเลคตรอนอยู่ในชั้น K Shell

n = 2 " " " L "

n = 3 " " " M "

n = 4 " " " N " เป็นต้น

5.1.2 <u>Orbital quantum number หรือ Azimulthal quantum number หรือ Angular-momentum quantum number (l)</u>

ควันตัมนัมเบอร์ชนิดนี้บอกถึงค่า orbital angular momentum ของอิเลคตรอนซึ่งเกิดจากการเคลื่อนที่ของอิเลคตรอนในออร์บิทัลและแสดงถึงรูปร่าง (Shape) ของออร์บิทัล ค่า l ยิ่งมีค่าสูง อิเลคตรอนนี้จะมีโมเมนตัมเชิงมุมมากขึ้นและมีพลังงานสูงด้วย ค่า l จะขึ้นกับค่า n เพราะ n จะจำกัดพลังงานจลน์เชิงมุมของอิเลคตรอนไว้ ค่า l จึงมีค่าได้ตั้งแต่ 0 ไปจนถึง n-1 ดังนี้

$$l = 1, 1, 2, 3, \ldots\ldots\ldots n - 1$$

เพื่อบอกถึงเลขควันตัมชนิดนี้ทางสเปคโตรสโคปี (spectroscopy) ได้ให้เป็นตัวอักษรเพื่อแสดงถึงระดับพลังงานย่อย (Subshell) ดังนี้

ถ้า l = 0 หมายถึงอิเลคตรอนอยู่ใน s ออร์บิทัล

l = 1 " " p "

l = 2 " " d "

l = 3 " " f " เป็นต้น

จะเห็นได้ว่า อิเลคตรอนที่มีค่า $n = 1$ อิเลคตรอนนี้จะอยู่ใน s ออร์บิทัลของ K shell ส่วนอิเลคตรอนที่มีค่า $n = 2$ นั้น จะอยู่ใน s ออร์บิทัล หรือ p ออร์บิทัลของ L shell

5.1.3 <u>Magnetic quantum number (m_l)</u>

เลขควันตัมชนิดนี้มีความเกี่ยวข้องกับโมเมนตัมเชิงมุมย่อยตามแกนที่กำหนด (เช่นแกน z) m_l นี้แสดงถึงการจัดตัวของอิเลคตรอนตามทิศทางต่าง ๆ ในที่ว่าง (space) ปกติอิเลคตรอนประพฤติดังเหมือนเป็นแม่เหล็กมีอำนาจแม่เหล็กมาจาก angular momentum ค่า m_l จึงขึ้นกับค่า l โดยเริ่มจาก -l กับ +l ดังนี้

$$m_l = -l, -l+1, \ldots\ldots -1, 0, +1, \ldots\ldots +l$$

m_l นี้มีเฉพาะพวกออร์บิทัลที่มีค่า $l > o$ (หมายความว่า s ออร์บิทัลไม่มี m_l) และจะมีได้เท่ากับ $2l + 1$ ค่า ถ้าไม่มีสนามแม่เหล็กหรือสนามไฟฟ้ามาเกี่ยวข้องแล้ว การจัดเรียงตัวของอิเลคตรอนที่แตกต่างกันเฉพาะค่า m_l (ค่า n และ l เหมือนกัน) เหล่านี้จะมีพลังงานเท่ากัน (degenerate) เมื่อมีสนามแม่เหล็กกระทำต่ออิเลคตรอน ก็จะแยกพลังงานที่เท่ากันนี้ออกให้มีพลังงานที่แตกต่างกัน (non-degenerate) โดยจัดให้ระนาบของการเคลื่อนที่ของอิเลคตรอนมีการจัดตัวเป็น $2l + 1$ ทิศทาง เช่น $l = 1$ ค่า m_l จะมีได้ 3 ค่า คือ $-1, 0, +1$ และจะจัดตัวเป็น 3 ทิศทางได้เป็น p_x, p_y และ p_z orbital ซึ่งออร์บิทัลทั้งสามระดับนี้มีพลังงานต่างกันได้ถึง 400 kJ mol^{-1}

เลขควันตัมทั้งสามชนิดที่กล่าวมาพอเพียงที่จะอธิบายสถานภาพของอิเลคตรอนในอะตอม ในกรณีที่พิจารณาอิเลคตรอนเป็นลักษณะคลื่นอาจเปรียบได้ว่า n แสดงขนาดของคลื่น (size of the wave), l แสดงรูปร่างของคลื่น (shape of the wave) , และ m_l แสดงทิศทางของคลื่นในที่ว่าง (orientation of the wave in space) ตารางต่อไปนี้แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการกำหนด

ค่าออร์บิทัลและชั้นของอิเลคตรอนตามความแตกต่างของเลขควันตัมชนิดต่าง ๆ

ตารางที่ 5.1 การกำหนดค่าออร์บิทัลและชั้นของอิเลคตรอนสำหรับสถานะทางควันตัมที่แตกต่างกันของอิเลคตรอน

Shell designation	K	L				M								
Value of n	1	2	2	2	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Value of l	0	0	1	1	1	0	1	1	1	2	2	2	2	2
Value of m_l	0	0	-1	0	1	0	-1	0	1	-2	-1	0	1	2
Orbital designation*	1s	2s	2p	2p	2p	3s	3p	3p	3p	3d	3d	3d	3d	3d

* ความแตกต่างระหว่างของ p และของ d ออร์บิทัลตามหลักของ Cartesian axes กำหนดให้เป็น p_x, p_y และ p_z และ d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$, d_{xy}, d_{xz}, และ d_{yz}

5.1.4 Spin quantum number (m_s)

m_s เป็นเลขควันตัมที่มีความเกี่ยวข้องกับ Spin momentum ของอิเลคตรอนในอะตอม ซึ่งมีการหมุนตัว (spin) สองทางคือ แบบตามเข็มนาฬิกาหรือแบบทวนเข็มนาฬิกา

m_s มีได้ 2 ค่าเท่านั้นคือ $+\frac{1}{2}$ หรือ $-\frac{1}{2}$ ถ้ามีอิเลคตรอนในอะตอมมากกว่าหนึ่งตัว อิเลคตรอนที่มี spin แบบเดียวกันจะผลักกันมาก และจะพยายามแยกกันไปจัดตั้งอยู่ในที่ห่าง ๆ กันในที่ว่าง ซึ่งธรรมชาติของอิเลคตรอนนี้รู้จักกันดีในกฎกีดกันของพอลี่ซึ่งกล่าวว่า ถ้าอิเลคตรอนสองตัวมี spin แบบเดียวกันจะต้องอยู่ในออร์บิทัลที่ต่างกัน และถ้ามีอิเลคตรอนสองตัวในออร์บิทัลเดียวกัน อิเลคตรอนสองตัวนั้นต้องมี

spin ตรงกันข้ามกัน ผลอันนี้เองทำให้ได้ว่า ในอะตอมใด ๆ ก็ตามจะไม่มีอิเลคตรอนที่มีเลขควันตัมทั้งสี่ชนิดเหมือนกันหมด ซึ่งอธิบายได้ว่าในออร์บิทัลที่กำหนดไว้ด้วยค่า n, l, m_l แล้ว จะมีอิเลคตรอนแค่สองตัวเท่านั้นที่จะอยู่ได้โดยที่อิเลคตรอนตัวหนึ่งมี $m_s = +\frac{1}{2}$ และอีกตัวหนึ่งต้องมี $m_s = -\frac{1}{2}$ หรือกลับกัน

การแสดงค่าเลขควันตัมทั้งสี่ชนิดสำหรับอิเลคตรอนที่มีอยู่ในอะตอมนั้น สำหรับอะตอมของไฮโดรเจนที่ระดับพลังงานต่ำสุด ซึ่งมี n = 1 แสดงไว้ในตารางที่ 5.2 ส่วนธาตุอื่น ๆ ที่มี n = 2 และ n = 3 แสดงไว้ในตารางที่ 5.3 และ 5.4 ตามลำดับ

<u>ตารางที่ 5.2</u> ค่าเลขควันตัมของอิเลคตรอนที่มี n = 1

n	l	m_l	m_s*
1	0	0	+
1	0	0	-

* m_s = + หมายความว่า เป็นค่า $+\frac{1}{2}$

m_s = - " " $-\frac{1}{2}$

ตารางที่ 5.3 ค่าเลขควันตัมของอิเลคตรอนที่มี n = 2

n	l	m_l	m_s
2	1	-1	-
2	1	-1	+
2	1	0	-
2	1	0	+
2	1	1	-
2	1	1	+
2	0	0	+
2	0	0	-

จากตารางที่ 5.3 จะเห็นได้ว่าอิเลคตรอนที่มี n = 2 จะมีอิเลคตรอนอยู่ 8 ตัวที่มีค่าเลขควันตัมทั้งสี่ชนิดต่างกัน ซึ่งจะพบว่าในตารางพีริออดิกมีธาตุในแถวที่สองอยู่ 8 ธาตุเท่านั้น

ตารางที่ 5.4 ค่าเลขควันตัมของอิเลคตรอนที่มี n = 3

n	l	m_l	m_s
3	2	-2	-
3	2	-2	+

ตารางที่ 5.4 (ต่อ)

n	l	m_l	m_s
3	2	-1	-
3	2	-1	+
3	2	0	-
3	2	0	+
3	2	1	-
3	2	1	+
3	2	2	-
3	2	2	+
3	1	-1	-
3	1	-1	+
3	1	0	-
3	1	0	+
3	1	1	-
3	1	1	+
3	0	0	-
3	0	0	+

อีเลคตรอนที่มี n = 3จะมีอีเลคตรอนอยู่ 18 ตัวที่มีเลขควันตัม ทั้ง สี่ ชนิดต่างกัน ซึ่งตรงกับจำนวนธาตุที่ปรากฏในตาราง พีริออดิก แถวที่สี่ ซึ่งมีธาตุ

18 ธาตุนั้นเอง

เมื่ออะตอมมีจำนวนอิเลคตรอนมากกว่าหนึ่งตัว (polyelectron atom) ความสลับซับซ้อนเกิดขึ้นเนื่องจากอิเลคตรอนจัดเรียงตัวได้หลายทาง ยกตัวอย่างเช่นในชุดของ p ออร์บิทัลนั้น มีความเป็นไปได้หลายแบบที่จะจัดอิเลคตรอนสองตัวในชุดของ p ออร์บิทัล ได้เป็นระดับพลังงานที่แตกต่างกัน เช่น

-1	0	+1
1	1	

-1	0	+1
1		1

-1	0	+1
	1	1

-1	0	+1
1	↓	

-1	0	+1
1↓		

ฯลฯ เป็นต้น

ซึ่งบางระดับพลังงานมีพลังงานสูงกว่าบางระดับภายในอะตอมเดียวกันนี้ และแรงผลักระหว่างอิเลคตรอนจะเปลี่ยนแปลงไปตามการจัดเรียงตัวของอิเลคตรอนที่แตกต่างกัน แรงผลักของอิเลคตรอนที่อยู่ในออร์บิทัลเดียวกัน จะมีมากกว่าอิเลคตรอนที่อยู่ต่างออร์บิทัล ผลของความแตกต่างของแรงผลักระหว่างอิเลคตรอนซึ่งจะไม่พบในอะตอมที่มีอิเลคตรอนตัวเดียวนั้นทำให้ได้ระดับพลังงานที่แตกต่างกันและคงตัวอยู่ได้ในอะตอมที่มีอิเลคตรอนมากกว่าหนึ่งตัว

จากหลักการของ spin และ orbital angular momentum สำหรับอิเลคตรอนหนึ่งตัว โดยไม่คำนึงถึงแรงที่มาจาก interelectronic repulsions และ spin-orbit interactions นั้น จะใช้ไม่ได้เลยในอะตอมที่มีจำนวนอิเลคตรอนมากกว่าหนึ่งเหล่านี้ เพราะการที่อิเลคตรอนซึ่งจัดเป็นสิ่งที่มีประจุนั้นจะมีทั้งการเคลื่อนที่ในออร์บิทัล และการหมุนรอบตัวเองซึ่งทำให้มีโมเมนตัมเชิงมุมที่เกิดจากแต่ละการเคลื่อนที่เหล่านี้ โดยแต่ละอิเลคตรอนจะมี spin angular momentum และ orbital angular momentum โมเมนตัมเชิงมุมของแต่ละอิเลคตรอนเหล่านี้จะมาคูณควบกัน แล้วให้ค่าโมเมนตัมเชิงมุมรวมของ

อิเลคตรอนที่มีอยู่ในอะตอมทั้งหมดนั้นรวมเป็นเพียงค่าเดียว ซึ่งปกติจะหาค่าได้ยาก อย่างไรก็ตามจะมีกฎง่าย ๆ ซึ่งใช้หาค่าโมเมนตัมเชิงมุมรวม เพื่อทราบถึงระดับพลังงานของอิเลคตรอนในอะตอม โดยกำหนดเป็น Term Symbols ตามกฎของ Russell-Saunders Coupling Scheme

5.2 Russell-Saunders Coupling Scheme (LS Coupling Scheme)

5.2.1 การคูควบของ Orbital angular momenta

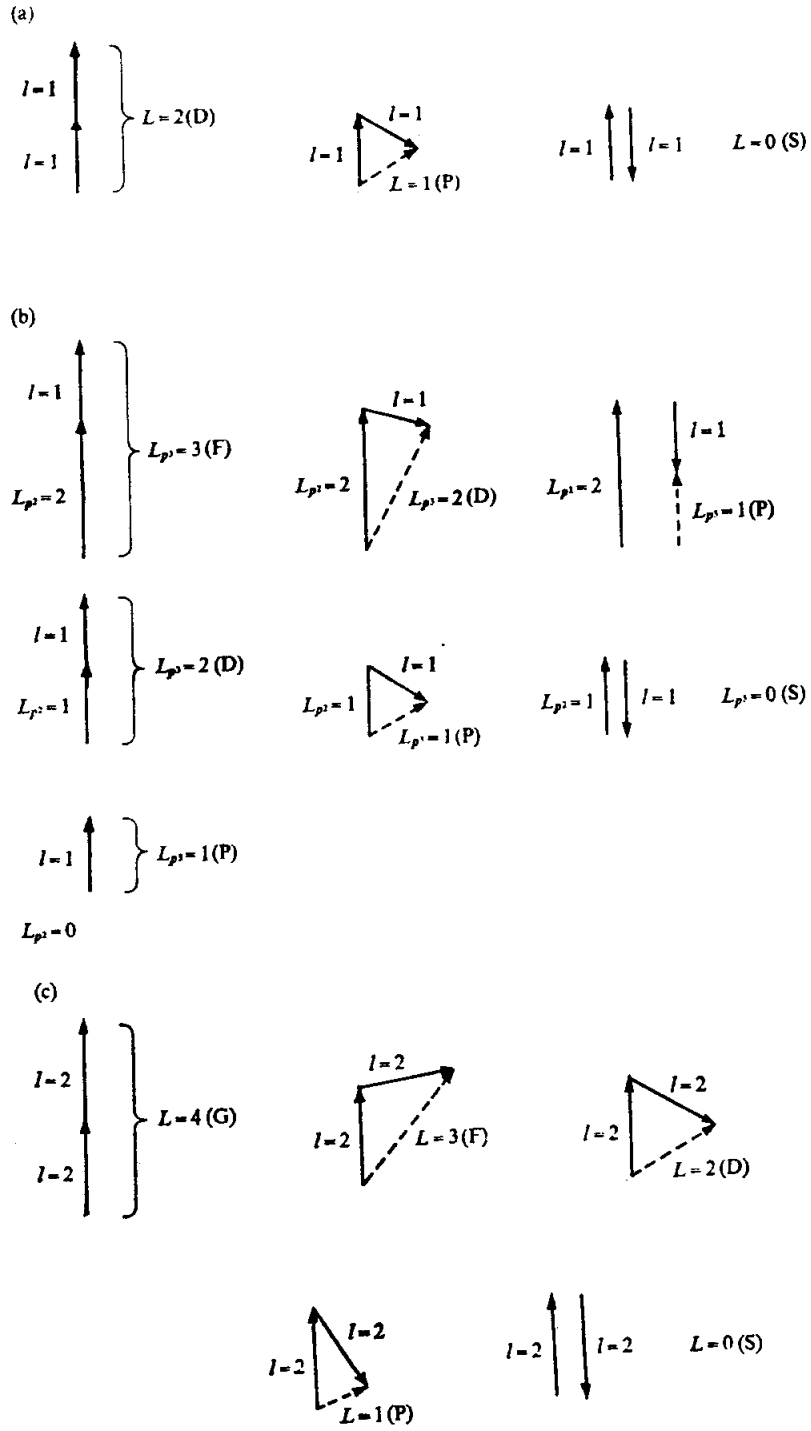
สำหรับอะตอมที่มีอิเลคตรอนมากกว่าหนึ่งตัว ซึ่งแต่ละ orbital angular momentum(l) ของแต่ละอิเลคตรอนมาคูควบกัน แล้วให้ Resultant orbital angular momentum ของแต่ละระดับพลังงานนั้น กำหนดให้เป็น Resultant orbital quantum number ไว้เป็นสัญญลักษณ์ L ซึ่ง L มีค่าดังนี้

$$L = l_1 + l_2,\ l_1 + l_2 - 1,\ l_1 + l_2 - 2\ ,\ldots\ldots l_1 - l_2$$

L นี้แทนที่จะหมายถึง orbital notation เหมือนเช่นในอะตอมที่มีอิเลคตรอนเดียว ในกฎของ Russell-Saunders Coupling Scheme กำหนดให้ L แสดงถึง energy state ของอะตอม คือเมื่อ L=0,1,2,3,..... ก็จะกำหนดให้ตรงกับ Term letters ดังนี้คือ

L = 0	หมายความว่ามี	energy state	เป็น	S
L = 1	"	"	"	P
L = 2	"	"	"	D
L = 3	"	"	"	F เป็นต้น

ค่าของ L สำหรับการจัดเรียงอิเลคตรอนแบบ p^2, p^3 และ d^2 ได้แสดงไว้ในรูปที่ 5.1



รูปที่ 5.1 แผนผังแสดงการรวมเวคเตอร์ของ electron orbital angular momenta สำหรับ การจัดเรียงอิเลคตรอนแบบ (a) p^2, (b) p^3 และ (c) d^2

จากรูปที่ 5.1 (a) จะเห็นได้ว่า การรวมเวคเตอร์ ของ l = 1 สำหรับอิเลคตรอนสองตัว จะให้ค่า L สามค่า คือ 2, 1, 0, ดังนั้นสรุปได้ว่า ผลจากการกระทำซึ่งกันและกัน ของ orbital angular momenta สำหรับ p^2 นั้นจะได้ energy state รวมทั้ง หมด สาม energy states ได้แก่ D state, S state, P state สำหรับ p^3 configuration ในรูปที่ 5.1 (b) นั้น มี energy states จำนวนมากเหมือนขึ้น ได้แก่ F , D, D, P, P, P, และ S state ซึ่งเนื่อง มาจากการมีการกระทำซึ่งกันและกันของ p อิเลคตรอน เพิ่มขึ้นจาก ระดับพลังงาน ที่ได้จาก p^2 configuration อีกหนึ่งอิเลคตรอนนั่นเอง ส่วน d^2 comfiguration ในรูปที่ 5.1(c) มี energy states เป็น G, F, D, P, และ S state.

จากค่า L อาจให้ค่าของ Resultant orbital angular momentum ย่อยๆ ตามแดนที่กำหนด (M_L) ได้ดังนี้

$$M_L = L,\ L-1,\ L-2,\ \ldots\ldots\ldots,0,\ldots\ldots\ldots\ldots-L$$

จำนวนที่เป็นไป ได้ของค่า M_L มีเท่ากับ (2L+1) state นอกจากนี้ M_L อาจมีค่าเป็นผลรวมของ m_l ของ n อิเลคตรอนในอะตอมได้ ดัง นี้

$$M_L = m_{l_1} + m_{l_2} + m_{l_3} + \ldots\ldots m_{l_n} = \sum_{i=1}^{i=n} m_{l_i}$$

ตาราง ที่ 5.5 แสดง ความสัมพันธ์ระหว่าง สัญญลักษณ์ และ เลขควันตัม สำหรับ subshell และ Terms ตามกฎ ของ Russell-Saunders Coupling Scheme

ตารางที่ 5.5 แสดง ความสัมพันธ์ระหว่างสัญญลักษณ์ และเลขควันตัม สำหรับ subshell และ Term

Subshell			Term		
Symbol	l	m_L	Symbol	l	M_L
s	0	0	S	0	0
p	1	1 0 -1	P	1	1 0 -1
d	2	2 1 0 -1 -2	D	2	2 1 0 -1 -2
f	3	3 2 1 0 -1 -2 -3	F	3	3 2 1 0 -1 -2 -3
g	4	4 3 2 1 0 -1 -2 -3 -4	G	4	4 3 2 1 0 - 1 -2 -3 -4

5.2.2. การคูณของ Spin angular momenta

ในทำนองเดียวกัน อาจให้ค่า Resultant spin angular momentum (S) ซึ่งเป็นผลรวมของแต่ละ electron spin moments ดังนี้

$$S = \sum s_i$$

จากค่าที่กำหนดให้ของ S จะมี (2S+1) state ที่เป็นค่า M_S ซึ่งเป็นผลรวมของ spin ย่อย สำหรับแต่ละอิเลคตรอนดังนี้

$$M_S = S, S-1, S-2, \ldots\ldots\ldots\ldots -S$$

$$M_S = m_{s_1} + m_{s_2} + m_{s_3} + \ldots\ldots m_{s_n} = \sum_{i=1}^{i=n} m_{s_i}$$

(สำหรับ n อิเลคตรอน)

5.2.3. การคู่ควบของ Spin-Orbital

สำหรับค่าที่คู่ควบ (Coupling) ระหว่าง Resultant orbital angular momentum (L) กับ Resultant spin angular momentum(S) นั้น กำหนดให้เป็นเทอมใหม่ คือ J ซึ่งเป็น Resultant angular momentum ของการคู่ควบ ระหว่าง L กับ S นั้นเอง J มีค่าดังนี้

$$J = L+S,\ L+S-1,\ \ldots\ldots\ldots |L-S|$$

| | หมายถึงค่า absolute value ซึ่งไม่คำนึงเครื่องหมาย ดังนั้นค่า $J \geqslant 0$ เสมอ

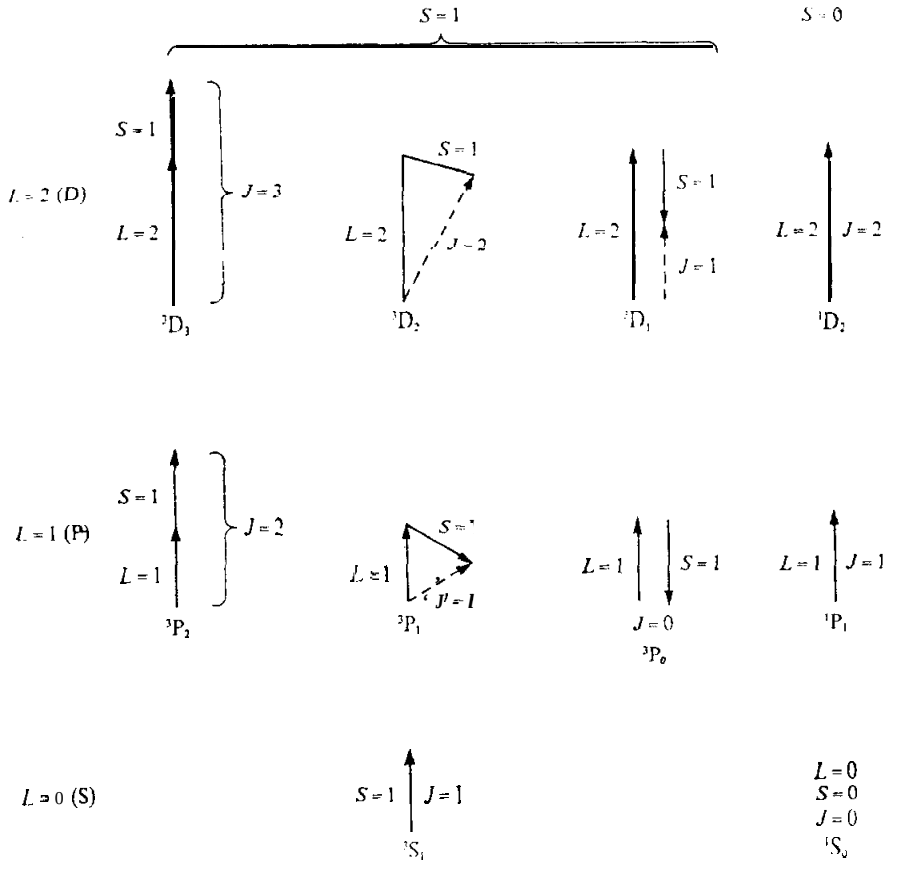
ในรูปที่ 5.2 แสดงแผนผังของการคู่ควบ ของ Resultant orbital angular momentum และ Resultant spin angular momentum สำหรับ non-equivalent p^2 configuration

ในกฎของ Russell-Saunders Scheme นั้น กำหนด Russell-Saunders Terms เป็น Term Symbol ดังนี้

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

ซึ่ง L และ S มีความหมายดังกล่าวมาข้างต้น ในส่วนที่เป็น 2S+1 ของ Term Symbol คือ multiplicity ซึ่ง อาจชี้ให้เห็นถึงจำนวนอิเลคตรอนที่ไม่จับคู่ ในอะตอมได้ อีกนัยหนึ่ง ค่า spin multiplicity คือ จำนวนของการเรียงตัวของ spin vector ซึ่งอยู่ในสนามแม่เหล็กนั่นเอง

ตัวอย่างเช่น ถ้า 2S+1 มีค่าเท่ากับ 1 มีชื่อเรียกว่า Singlet ถ้า 2S+1 มีค่าเท่ากับ 2,3 มีชื่อเรียกว่า Doublet และ Triplet ตามลำดับ



รูปที่ 5.2 แผนผังแสดงของการคูควบ ของ Resultant orbital angular momentum และ Resultant spin angular momentum สำหรับ non-equivalent p^2 configuration

สำหรับระดับพลังงานของอิเลคตรอนที่เป็นผลลัพธ์ของ Spin-orbital coupling โดยทำให้ degeneracy หมดไปนั้น ทำให้ได้ระดับพลังงานหลายระดับเป็น multiplet levels ก็คือค่า J ใน Term Symbol นั่นเอง สรุปแล้ว Term Symbol เป็นเทอมที่ชี้ให้เห็นถึงระดับพลังงานของอิเลคตรอนในอะตอมโดยคำนึงถึง interelectronic repulsion และ spin-orbital interaction ของอิเลคตรอนในอะตอมนั่นเอง ค่า J จะต้องเป็นบวกเสมอ เพราะค่า J แสดงถึงผลรวมของ angular momentum ทั้งหมดในอะตอม

ในกรณีที่ $L > S$ นั้น multiplicity(2S+1) จะมีค่าเท่ากับจำนวนของ J levels ในอะตอม ยกตัวอย่างเช่นถ้า L=2 และ S=1 จะเห็นว่า L=2 หมายความว่าแทนได้ด้วย Term letter D ส่วน J เราหาได้ดังนี้

$$J = L+S,\ L+S-1,\ \ldots\ldots\ L-S$$

$$J = 2+1,\ 2+1-1,\ 2-1 = 3,2,1$$

ส่วน $2S+1 = 2x1+1 = 3$ ซึ่งตรงกับค่า J ที่มีอยู่ 3 ค่า (3,2,1) นั่นคือ

$$\text{Energy States} = {}^3D_3,\ {}^3D_2,\ {}^3D_1$$

ในกรณี $L < S$ นั้น ค่า J จะมีค่าเท่ากับ (2L+1) และถ้า L=0 J จะมีค่าเท่ากับ S

ในการหา Russell-Saunders Terms เพื่อจะทราบว่ามีระดับพลังงานใดบ้างที่คงตัวอยู่ในอะตอมหรืออิออน และเป็นด้วยระดับพลังงานสูงต่ำเรียงกันอย่างไรนั้น ต้องพิจารณาหาจากค่า M_L ซึ่งแสดงถึงค่า L ย่อย ในทิศทางที่กำหนดให้ (คล้ายค่า m_l ในอะตอมที่มีอิเลคตรอนเดียว) สำหรับค่า S ย่อยก็ใช้ค่า M_S (คล้ายกับค่า m_s ในอะตอมที่มีอิเลคตรอนเดียว) โดยทั่วไปในการหา Russell-Saunders Terms ไม่จำเป็นต้องสนใจต่อทุก ๆ อิเลคตรอน

ในอะตอม เพราะสำหรับค่า M_L และ M_S ของกลุ่มของอิเลคตรอนที่มีอยู่เต็มในออร์บิทัลใด ๆ เช่น s^2, p^6, d^{10} และ f^{14} นั้น จะคู่ควบกันให้ค่า M_L และ M_S เป็นศูนย์ ตัวอย่างเช่นอิเลคตรอนทั้งหกตัวของ p ออร์บิทัลนั้น มีค่า M_L และ M_S ดังนี้

$$M_L = \sum_6 m_{l_6} = 0+0+1+1-1-1 = 0$$

$$M_S = \sum_6 m_{s_6} = +\tfrac{1}{2}+\tfrac{1}{2}+\tfrac{1}{2}-\tfrac{1}{2}-\tfrac{1}{2}-\tfrac{1}{2} = 0$$

เมื่อ $M_L = 0$ หมายความว่า $L = 0$ ดังนั้น Term letter คือ S

เมื่อ $M_S = 0$ หมายความว่า $S = 0$ นั่นคือ $2S+1 = 1$

เมื่อ $L = 0$ $S = 0$ $J = 0$ ด้วย multiplet J levels จึงไม่มี ดังนั้น Russel-Saunders ground state terms จึงเป็น ^1S ในทำนองเดียวกันทุก ๆ ออร์บิทัลที่มีอิเลคตรอนอยู่เต็มจะมี Russel-Saunders Terms คือ ^1S เสมอ

5.3 <u>Microstates และขั้นตอนสำหรับการหา Russell-Saunders Terms</u>

ระดับพลังงานที่เกิดจากการคู่ควบของอิเลคตรอนแต่ละตัวในอะตอมแล้วให้ระดับพลังงานเฉพาะตัวอันหนึ่งออกมานั้น เรียกเป็น microstate เพราะแต่ละ microstate จะมีระดับพลังงานที่แตกต่างกัน ระดับพลังงานในอะตอมจึงประกอบด้วย microstate ที่เท่ากับหรือมากกว่าหนึ่ง microstate เสมอ จำนวนของ microstate อาจคำนวนได้จากสูตรสำเร็จดังนี้

$$\text{จำนวนของ microstates} = \prod_{N=1}^{N=m} \frac{2(2l+1) - N + 1}{N}$$

ในที่นี้ l คือ orbital quantum number ของอิเลคตรอนใน

ชุดของออร์บิทัลที่ถูกพิจารณานั้น ส่วน $\prod$ คือ ผลคูณของทุกเทอม จากค่า N=1 ถึงค่า N=m ซึ่ง m คือ จำนวนอิเลคตรอนที่มีอยู่ในระบบที่ถูกพิจารณานั้น

สำหรับขั้นตอนต่างๆในการหา Russell-Saunders Terms ทำได้ดังนี้

1. หาจำนวน microstates ทั้งหมด
2. หาค่า M_L และ M_S ทั้งหมดที่เป็นไปได้
3. ตั้งแผนภูมิของ microstates ด้วยค่า M_L และ M_S ที่หาได้จากขั้นตอนที่สองนั้น
4. อ่านหาค่า Term Symbols จากแผนภูมิของ microstates ที่ได้ตั้งไว้นั้น
5. หาค่าระดับพลังงานที่ต่ำสุด และมีเสถียรภาพมากที่สุด(ground state) โดยใช้หลักการของ Hund ' s rule

<u>Hund ' s rule</u>

กฎข้อที่ 1 กล่าวว่า ระดับพลังงานต่ำสุด คือ ระดับพลังงานซึ่งมี Spin multiplicity มากที่สุด นั่นคือ ระดับพลังงานที่มีค่า S มากที่สุด เพราะจาก $S=\sum_i s_i$ เมื่อได้ค่า S มาก หมายความว่า เป็นระดับที่อิเลคตรอนอยู่ห่างกันมากที่สุด แรงผลักระหว่างอิเลคตรอนก็น้อย จึงได้เป็นระดับพลังงานต่ำสุด

กฎข้อที่ 2 กล่าวว่า ถ้ามีสองระดับพลังงานที่มี Spin multiplicity เท่ากัน ระดับพลังงานที่มีค่า L มากที่สุด จะมีพลังงานต่ำสุด เพราะ L ที่มีค่ามากมาจากค่าโมเมนตัมเชิงมุมที่มาก และอิเลคตรอนที่มาคู่ควบกันให้ค่า L สูงนั้นจะมีความกระจายตัว และมีการเคลื่อนไหวของอิเลคตรอนได้มาก พลังงานจึงต่ำกว่า

กฎข้อที่ 3 กล่าวว่า ถ้าสองระดับพลังงานมีค่า S เท่ากัน และมีค่า L เท่ากัน แล้ว ในกรณีที่ออร์บิทัลมีจำนวนอิเลคตรอนน้อยกว่าครึ่ง($<$ half full) นั้น ระดับพลังงานที่มีค่า J น้อยที่สุดจะเป็นระดับที่มีพลังงานต่ำสุด แต่ในกรณีที่ออร์บิทัลมีจำนวนอิเลคตรอนมากกว่าครึ่ง ($>$ half full) นั้น ระดับพลังงานที่มีค่า J มากที่สุดจะเป็นระดับพลังงานที่มีพลังงานต่ำสุด

5.4 **วิธีการหา** Russell-Saunders Terms ของอะตอมที่มีการจัดเรียงอิเลคตรอนเป็น $1s^2$

วิธีทำ

$$\text{จำนวน microstate} = \prod_{N=1}^{N=m} \frac{2(2l+1) - N + 1}{N}$$

ในที่นี้ $l=0$ และ $m=2$

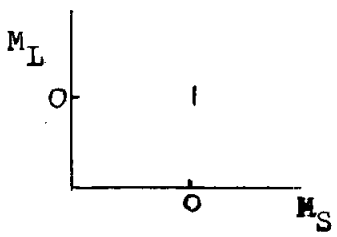
นั่นคือ จำนวน microstate $= \left[\frac{2(2x0+1)-1+1}{1}\right] \left[\frac{2(2x0+1)-2+1}{2}\right]$

$= 2x\frac{1}{2} = 1$ microstate

ขั้นต่อไปเป็นการหาค่า M_L และ M_S ดังนี้

m_l	M_L	M_S
0		
↑↓	0	0

ต่อไปเป็นการตั้งแผนภูมิระหว่าง M_L และ M_S และหนึ่ง microstate แทนได้ด้วยขีดหนึ่งขีด



จากแผนภูมิข้างต้นนี้จะพบว่า

เมื่อ $M_L=0$ จะได้ $2L+1=1$ ดังนั้น $L=0$, Term letter คือ S

เมื่อ $M_S = 0$ จะได้ $S = 0$ นั่นคือ $2S+1 = 1$ ดังนั้นจึงได้ ^1S
เมื่อ $L = 0$ และ $S = 0$ ดังนั้น $J = 0$ ด้วย
นั่นคือ Russell-Saunders Terms คือ $^1S_0$ **ตอบ**

5.5 <u>วิธีการหา Russell-Saunders Term ของอะตอมที่มีการจัดเรียงอิเลคตรอนเป็น $1s^1\ 2s^1$ (non-equivalent electron) ซึ่งเป็น excited state</u>

วิธีทำ

$$\text{จำนวน microstate} = \prod_{N=1}^{N=m} \frac{2(2l+1)-N+1}{N}$$

ในที่นี้ $l=0$ และ $m_1=1$, $m_2=1$

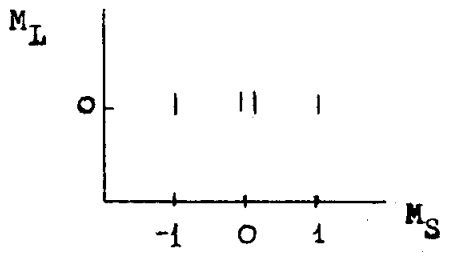
$$\text{ดังนั้นจำนวน microstate} = \left[\frac{2(2x0+1)-1+1}{1}\right]\left[\frac{2(2x0+1)-1+1}{1}\right]$$

$$= 2x2 = 4$$

จากนั้นหาค่า M_L และ M_S ดังนี้

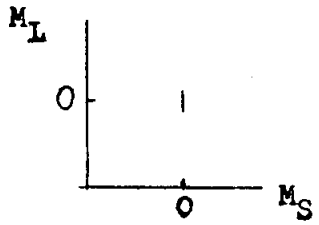
$m_{l(1)}$ 0	$m_{l(2)}$ 0	M_L	M_S
↑	↑	0	1
↑	↓	0	0
↓	↓	0	-1
↓	↑	0	0

ขั้นต่อไปตั้งแผนภูมิด้วยค่า M_L และ M_S โดยให้หนึ่ง microstate แทนด้วยขีดหนึ่งขีด



จากแผนภูมิดังกล่าวแยกได้เป็น Term Symbols สองชุดดังนี้

<u>ชุดที่หนึ่ง</u>



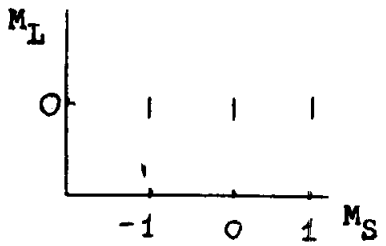
เมื่อ $M_L=0$ จะได้ว่า $2L+1=1$ ดังนั้น $L=0$ จะได้ Term letter คือ S

เมื่อ $M_S=0$ จะได้ $S=0$ ดังนั้น $2S+1=1$ จะได้เป็น ^1S

เมื่อ $L=0$, $S=0$ จะได้ $J=0$ ด้วย

ดังนั้น Term Symbol คือ $^1S_0$

<u>ชุดที่สอง</u>



เมื่อ $M_L=0$ จะได้ว่า $2L+1=1$ ดังนั้น $L=0$ จะได้ Term letter คือ S

เมื่อ $M_S=1,0,-1$ จะได้ $S=1$ ดังนั้น $2S+1=3$ จะได้ ^3S

เมื่อ $L=0$, $S=1$ จะได้ $J=1$ ดังนั้น Term Symbol คือ $^3S_1$

นั่นคือ Russell-Saunders Term $= {}^3S_1\,{}^1S_0$ <u>ตอบ</u>

5.6 **วิธีการหา** <u>Russell-Saunders Term ของอะตอมที่มีการจัดเรียงอิเลคตรอนเป็น $2p^2$</u>

<u>วิธีทำ</u> ในการหา Russell-Saunders Term ของอะตอมของคาร์บอน ซึ่งมีการจัดเรียงอิเลคตรอนเป็น $1s^2 2s^2 2p^2$ นั้น พิจารณาแต่เฉพาะอิเลคตรอนใน 2p orbital เท่านั้น เพราะอิเลคตรอนใน $1s^2 2s^2$ มีอิเลคตรอนอยู่เต็ม(closed shell) ดังนั้นในอะตอมนี้จึงเป็นการหา Term Symbols ให้แก่ p^2 อิเล็คตรอนเท่านั้น

ก่อนอื่นควรหาจำนวน microstates ว่ามีจำนวนเท่าไรที่จะเป็นไปได้ ดังนี้ เนื่องจากเป็น p^2 อิเลคตรอน ดังนั้น $l=1$ และจำนวนอิเลคตรอนมี 2 ตัว, $m=2$

$$\text{จำนวน microstate} = \prod_{N=1}^{m=2} \frac{2(2l+1)-N+1}{N}$$

$$= \left[\frac{2(2\times1+1)-1+1}{1}\right]\left[\frac{2(2\times1+1)-2+1}{2}\right]$$

$$= 6\times\frac{5}{2} = 15 \text{ microstates}$$

ขั้นต่อไปคือการหาค่า M_L และ M_S ที่เป็นไปได้ทั้งหมด ซึ่งขึ้นกับการจัดเรียงอิเลคตรอนในออร์บิทอล จัดเป็นตารางดังนี้

m_l 1	0	-1	M_L	M_S
↑↓			2	0
	↑↓		0	0
		↑↓	-2	0
↑	↑		1	+1
↑	↓		1	0
↓	↑		1	0
↓	↓		1	-1
↑		↑	0	+1
↑		↓	0	0
↓		↑	0	0
↓		↓	0	-1
	↑	↑	-1	+1
	↑	↓	-1	0
	↓	↑	-1	0
	↓	↓	-1	-1

ตามปกติเครื่องหมาย ↑ และ ↓ หมายถึง $m_s = +\frac{1}{2}$ และ $m_s = -\frac{1}{2}$ ตามลำดับ

* ถ้า $M_S = 0$ หมายความว่า $+\frac{1}{2} - \frac{1}{2}$ หรือ $-\frac{1}{2} + \frac{1}{2}$

$M_S = +1$ " $+\frac{1}{2} + \frac{1}{2}$

$M_S = -1$ " $-\frac{1}{2} - \frac{1}{2}$

ขั้นตอนต่อไปคือการตั้งแผนภูมิ ระหว่าง M_L และ M_S มีวิธีทำได้ 2 แบบ คือแบบอย่างง่าย และแบบอย่างค่อนข้างยากแต่ บอกรายละเอียดได้มากกว่าแบบแรก

แบบอย่างง่ายให้ใส่ค่า M_L ในแกน Y และ M_S ในแกน X โดยดูจากตารางที่ได้จากขั้นตอนที่สอง ซึ่งจะพบว่า

M_L = 2, 1, 0, -1, -2

M_S = -1, 0, +1

จากนั้นให้นำค่า M_L และ M_S แต่ละคู่มาใส่ค่าในแผนภูมิ จนหมดทุกค่า ให้ใช้ขีดหนึ่งขีดแทน M_L และ M_S แต่ละคู่ ก็จะพบว่ามี microstate อยู่ 15 ขีด ดังนี้

M_L \ M_S	-1	0	+1
2		1	
1	1	11	1
0	1	111	1
-1	1	11	1
-2		1	

มีแผนภูมิอีกแบบหนึ่งซึ่งมีความละเอียดกว่า เพราะต้องแสดงให้เห็นถึงค่า m_l และ m_s ในแต่ละค่าของ M_L และ M_S วิธีทำให้แสดงค่า m_l ของอิเลคตรอนทั้งสองตัว (p^2) นั้น พร้อมด้วยค่า m_s ซึ่ง m_s จะมีได้ 2 ค่าเท่านั้น คือ $+\frac{1}{2}$ และ $-\frac{1}{2}$ แต่ให้เขียนเฉพาะเครื่องหมาย + แทน $+\frac{1}{2}$ และ - แทน $-\frac{1}{2}$ ลงไป มีข้อที่น่าสังเกตคือ

1. เมื่อ M_L= 2 และ M_S= 0 นั้น microstate จะเป็น (1^+, 1^-) เท่านั้น เพราะ (1^+, 1^+) และ (1^-, 1^-) นั้นเป็นไปไม่ได้ตามกฎกีดกันของพอลี่ ส่วน microstate (1^+, 1^-) นั้น ตัวเลข 1 ทั้งสองตัว

หมายถึงค่า m_l ส่วน + และ - หมายถึงค่า m_s นั่งเอง

2. $(1^+, 0^-)$ มีค่า $M_L = 1+0 = 1$ และ $M_S = \frac{1}{2}+(-\frac{1}{2}) = 0$

3. $(1^+, 0^-)$ และ $(1^+, 0^-)$ เป็น microstate ที่ต่างกัน

4. $(0^+, 0^-)$ และ $(0^-, 0^+)$ เป็น microstate ที่ไม่ต่างกันเพราะไม่สามารถบอกความแตกต่างระหว่างสองอีเลคตรอนนั้นได้

แผนภูมิในตารางข้างล่างนี้แสดงให้เห็นถึง microstates ทั้ง 15 microstates ที่เป็นไปได้ของ คาร์บอนอะตอม ที่มี p^2 อีเลคตรอน

<u>ตารางที่ 5.6</u> 15 microstates สำหรับ คาร์บอนอะตอม ที่มี p^2 อีเลคตรอน

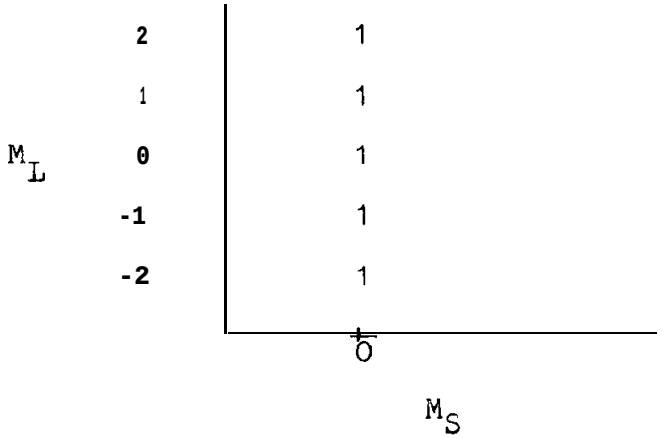
$M_L \downarrow$ / $M_S \rightarrow$	1	0	-1
2	~~$(1^+, 1^+)$~~	$(1^+, 1^-)$	~~$(1^-, 1^-)$~~
1	$(1^+, 0^+)$	$(1^+, 0^-)$ $(1^-, 0^+)$	$(1^-, 0^-)$
0	$(1^+, -1^+)$ ~~$(0^+, 0^+)$~~	$(1^+, -1^-)$ $(1^-, -1^+)$ $(0^+, 0^-)$	$(1^-, -1^-)$ ~~$(0^-, 0^-)$~~
-1	$(-1^+, 0^+)$	$(-1^+, 0^-)$ $(-1^-, 0^+)$	$(-1^-, 0^-)$
-2	~~$(-1^+, -1^+)$~~	$(-1^+, -1^-)$	~~$(-1^-, -1^-)$~~

จะพบว่า มี 6 microstates ซึ่งเป็นไปไม่ได้ตามกฎของพอลี่ ซึ่งในตาราง

ได้ขีดคร่อมไว้

ขั้นต่อไปก็ให้หาค่า L,S และ J จากแผนภูมิ ที่ตั้งไว้นี้ เพื่อนำไปสู่ Term Symbol ต่อไป วิธีการให้แยกค่า M_L และ M_S ออกให้เป็นชุดดังนี้

M_L = 2, 1, 0, -1,-2นั้น มีอยู่ 5 microstates ที่มี M_S= 0 ดังนี้



หรือดังนี้

$M_S \rightarrow$ / $\downarrow M_L$		0	
2		$(1^+, 1^-)$	
1		$(1^+, 0^-)$	
0		$(1^+, -1^-)$	
-1		$(-1^+, 0^-)$	
-2		$(-1^+, -1^-)$	

จากแผนภูมิ ที่เลือกออกมาทั้ง 2 แบบนี้ จะพบว่า มีค่า L = 2 ซึ่งหมาย

ความว่าเป็น D state และมี multiplicity คือ 2S+1 มีค่าเท่ากับ 1 ส่วน J นั้น เนื่องจาก L = 2, S = 0 และมีเพียง 1 multiplicity ดังนั้น J จึงมีเพียงค่าเดียว

$J = L+S = 2+0 = 2$

นั่นคือ Term Symbol ของชุดนี้คือ $^1D_2$

จากแผนภูมิ เดิมซึ่งเมื่อนำ microstates ทั้ง 5 ซึ่งเป็น $^1D_2$ ออกไปแล้ว จำนวน microstates ที่เหลืออีก 10 นั้น จัดแยกเป็นอีก 2 ชุด ซึ่งชุดแรกเป็นดังนี้

$M_L = 1, 0, -1$

$M_S = 1, 0, -1$

M_L \ M_S	-1	0	+I
I	I	I	I
0	I	1	I
-1	1	I	1

หรือดังนี้

5.7 **วิธีการหา Russell-Saunders Terms ของอะตอมที่มีการจัดเรียงอิเลคตรอนเป็น $2p^1 3p^1$ (excited state)**

วิธีทำ

การจัดเรียงอิเลคตรอนแบบ $2p^1 3p^1$ นี้ เป็นแบบที่มีอิเลคตรอนอยู่ใน shell ที่ต่างกัน (Nonequivalent electrons)

$$\text{จำนวนของ microstates} = \prod_{N=1}^{N=m} \frac{2(2l+1)-N+1}{N}$$

เนื่องจากเป็น p อิเลคตรอน l=1

$$\text{จำนวนของ microstates} = \left[\frac{2(2x1+1)-1+1}{1}\right]\left[\frac{2(2x1+1)-1+1}{1}\right]$$
$$= 6x6 = 36$$

จากนี้ทำการหาค่า M_L และ M_S ดังนี้

$m_{l(1)}$			$m_{l(2)}$			M_L	M_S
1	0	-1	1	0	-1		
x			x			2	1, 0, 0, -1
x				x		1	"
x					x	0	"
	x		x			1	"
	x			x		0	"
	x				x	-1	"
		x	x			0	"
		x		x		-1	"
		x			x	-2	"

x หมายถึง ↑ หรือ ↓

เมื่อได้ค่า M_L และ M_S แล้ว ตั้งแผนภูมิของ microstates ทั้ง 36 microstates ได้ดังนี้

M_L \ M_S	-1	0	1
+2	1	11	1
+1	11	1111	11
0	111	111111	111
-1	11	1111	11
-2	1	11	1

จากแผนภูมิดังกล่าวแยกได้เป็น Term Symbols 6 ชุด ดังนี้

<u>ชุดที่ 1</u>

M_L \ M_S	-1	0	1
+2	1	1	1
+1	1	1	1
0	1	1	1
-1	1	1	1
-2	1	1	1

เมื่อ M_L = +2,+1,0,-1,-2 นั้น จะได้ว่า L=2 หมายความว่าเป็น D State

เมื่อ M_S = 1,0,-1 นั้น จะได้ว่า S=1 หมายความว่า 2S+1 = 3

ดังนั้นในชุดที่ 1 มี Term Symbol คือ ^3D

<u>ชุดที่ 2</u>

M_L \ M_S	0
+2	1
+1	1
0	1
-1	1
-2	1

เมื่อ M_L = +2,+1,0,-1,-2 นั้น จะได้ว่า L=2 หมายความว่าเป็น D State

เมื่อ M_S = 0 นั้น จะได้ว่า S=0 หมายความว่า 2S+1 = 1

ดังนั้นในชุดที่ 2 มี Term Symbol คือ ^1D

ชุดที่ 3

M_L \ M_S	-1	0	1
+1	1	1	1
0	1	1	1
-1	1	1	1

เมื่อ $M_L = +1, 0, -1$ นั้น จะได้ว่า $L = 1$ หมายความว่าเป็น P State

เมื่อ $M_S = +1, 0, -1$ นั้น จะได้ว่า $S = 1$ หมายความว่า $2S+1 = 3$

ดังนั้นในชุดที่ 3 มี Term Symbol คือ ^3P

ชุดที่ 4

M_L \ M_S	0
+1	1
0	1
-1	1

เมื่อ $M_L = +1, 0, -1$ นั้น จะได้ว่า $L = 1$ หมายความว่าเป็น P State

เมื่อ $M_S = 0$ จะได้ว่า $S = 1$ ดังนั้น $2S+1=1$

นั่นคือในชุดที่ 4 มี Term Symbol คือ ^1P

ชุดที่ 5

M_L	0	1	1	1
		-1	0	1
				M_S

เมื่อ $M_L = 0$ จะได้ว่า $L = 0$

หมายความว่าเป็น S State

เมื่อ $M_S = 1, 0, -1$ จะได้ว่า $S = 1$

ดังนั้น $2S+1 = 3$

นั่นคือในชุดที่ 5 มี Term Symbol คือ ^3S

ชุดที่ 6

M_L	0	1	
		0	
			M_S

เมื่อ $M_L = 0$ จะได้ว่า $L = 0$

หมายความว่าเป็น S State

เมื่อ $M_S = 0$ จะได้ว่า $S = 0$

ดังนั้น $2S+1 = 1$

นั่นคือในชุดที่ 6 มี Term Symbol คือ ^1S

สรุป Russell-Saunders Terms $^3D, ^1D, ^3P, ^1P, ^3S, ^1S$

5.8 วิธีการหา Russell-Saunders Terms ของอะตอมที่มีการจัดเรียงอิเลคตรอนเป็น p^6

วิธีทำ

$$\text{จำนวน microstate} = \prod_{N=1}^{N=m} \frac{2(2l+1)-N+1}{N}$$

ในที่นี้ $l=1$ และ $m=6$

$$\text{นั่นคือ จำนวน microstate} = \left[\frac{2(2x1+1)-1+1}{1}\right]\left[\frac{2(2x1+1)-2+1}{2}\right]\left[\frac{2(2x1+1)-3+1}{3}\right]\left[\frac{2(2x1+1)-4+1}{4}\right]\left[\frac{2(2x1+1)-5+1}{5}\right]\left[\frac{2(2x1+1)-6+1}{6}\right]$$

$$= \frac{6x5x4x3x2x1}{1\ 2\ 3\ 4\ 5\ 6} = 1 \text{ microstate}$$

ขั้นต่อไปเป็นการหาค่า M_L และ M_S ดังนี้

m_l 1	0	-1	M_L	M_S
↑↓	↑↓	↑↓	0	0

ต่อไปเป็นการตั้งแผนภูมิระหว่าง M_L และ M_S และหนึ่ง microstate แทนได้ด้วยขีดหนึ่งขีด

จากแผนภูมิข้างต้นนี้จะพบว่า

เมื่อ $M_L=0$ จะได้ $2L+1 = 1$ ดังนั้น $L=0$ Term letter คือ S

เมื่อ $M=0$ จะได้ $S=0$ นั่นคือ $2S+1=1$ ดังนั้นจึงได้ ^1S

เมื่อ $L=0$ และ $S=0$ ดังนั้น $J=0$ ด้วย

นั่นคือ Russell-Saunders Terms คือ $^1S_0$ <u>ตอบ</u>

5.9 <u>วิธีการแสดง microstates ทั้งหมดของอะตอมที่มี d^2 configuration โดยบรรจุลงในแผนภูมิอย่างละเอียด ทั้งนี้ให้คำนึงถึงกฎการกีดกันของพอลี่ (Pauli exclusion principle) ด้วย</u>

<u>วิธีทำ</u>

$$\text{จำนวน microstate} = \prod_{N=1}^{N=m} \frac{2(2l+1)-N+1}{N}$$

ในที่นี้ $l=2$ และ $m=2$

$$\text{นั่นคือ จำนวน microstate} = \left[\frac{2(2x2+1)-1+1}{1}\right]\left[\frac{2(2x2+1)-2+1}{2}\right]$$

ขั้นต่อไปเป็นการหาค่า M_L และ M_S ดังนี้

m_l					M_L	M_S
2	1	0	-1	-2		
↑↓					4	0
	↑↓				2	0
		↑↓			0	0
			↑↓		-2	0
				↑↓	-4	0
x	x				3	-1, 0, 0, +1
x		x			2	-1, 0, 0, +1
x			x		1	-1, 0, 0, +1
x				x	0	-1, 0, 0, +1
	x	x			1	-1, 0, 0, +1
	x		x		0	-1, 0, 0, +1
	x			x	-1	-1, 0, 0, +1
		x	x		-1	-1, 0, 0, +1
		x		x	-2	-1, 0, 0, +1
			x	x	-3	-1, 0, 0, +1

x หมายถึง ↑ หรือ ↓

Microstate Chart สำหรับ อะตอมที่มี d^2 configuration

M_L \ M_S	1	0	-1
4	~~$(2^+,2^+)$~~	$(2^+,2^-)(2^-,2^+)$	~~$(2^-,2^-)$~~
3	$(2^+,1^+)$	$(2^+,1^-)(2^-,1^+)$	$(2^-,1^-)$
2	$(2^+,0^+)$~~$(1^+,1^+)$~~	$(2^+,0^-)(0^-,2^+)$ $(1^+,1^-)(1^-,1^+)$	$(2^-,0^-)$~~$(1^-,1^-)$~~
1	$(2^+,-1^+)$	$(2^+,-1^-)(2^-,-1^+)$	$(2^-,-1^-)$
0	$(2^+,-2^+)$~~$(0^+,0^+)$~~ $(1^+,-1^+)$	$(2^+,-2^-)(2^-,-2^+)$ $(0^+,0^-)(1^+,-1^-)$ $(1^-,-1^+)$	$(2^-,-2^-)$~~$(0^-,0^-)$~~ $(1^-,-1^-)$
-1	$(1^+,-2^+)(0^+,-1^+)$	$(1^+,-2^-)(1^-,-2^+)$ $(0^+,-1^-)(0^-,-1^+)$	$(1^-,-2^-)(0^-,-1^-)$
-2	~~$(-2^+,-2^+)$~~$(0^+,-2^+)$	$(-2^+,-2^-)(0^+,-2^-)$ $(0^-,-2^+)(-2^-,-2^+)$	~~$(-2^-,-2^-)$~~$(0^-,-2^-)$
-3	$(-1^+,-2^+)$	$(-1^+,-2^-)(-1^-,-2^+)$	$(-1^-,-2^-)$
-4	~~$(-2^+,-2^+)$~~	$(-2^+,-2^-)(-2^-,-2^+)$	~~$(-2^-,-2^-)$~~

ตอบ

5.10 วิธีการแสดงค่า M_L และ M_S ทั้งหมดที่เป็นไปได้ สำหรับการจัดเรียงอิเลคตรอนแบบ d^5 และวิธีการหา Russell-Saunders ground state Term

วิธีทำ ค่า M_L และ M_S แสดงได้เป็นตารางดังนี้

m_l 2	1	0	-1	-2	$M_L=\sum m_l$	$M_S=\sum m_s$	m_l 2	1	0	-1	-2	M_L	M_S
x	x	•			6	$\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$	x		•	•	•	1	$\frac{3}{2},\frac{1}{2}(3),-\frac{1}{2}(3),-\frac{3}{2}$
x	x		•		5		x	•		•	•	2	
x	x			•	4		x	•	•		•	3	
x	•	x			5		x	•	•	•		4	
x		x	•		3		•	x	•	•		3	
x		x		•	2			x	•	•	•	-1	
x	•		x		3		•	x		•	•	1	
x		•	x		2		•	x	•		•	2	
x			x	•	0		•	•	x	•		2	
x	•			x	1			•	x	•	•	-2	
x		•		x	0		•		x	•	•	-1	
x			•	x	-1		•	•	x		•	1	
•	x	x			4		•	•	•	x		1	
	x	x	•		1			•	•	x	•	-3	
	x	x		•	0		•		•	x	•	-2	
•	x		x		2		•	•		x	•	-1	
	x	•	x		0		•	•	•		x	-1	
	x		x	•	-2			•	•	•	x	-4	
•	x			x	0		•		•	•	x	-3	
	x	•		x	-2		•	•		•	x	-2	
	x		•	x	3		•	•	•	•	•	0	$\frac{5}{2}(1),\frac{3}{2}(5),\frac{1}{2}(10)$
•		x	x		0								$-\frac{5}{2}(1),-\frac{3}{2}(5),-\frac{1}{2}(10)$
	•	x	x		-1								
		x	x	•	-4								
•		x		x	-2								
	•	x		x	-3								
		x	•	x	-5								
•			x	x	-4								
	•		x	x	-5								
		•	x	x	-6								

เนื่องจากในกรณีนี้มีอิเลคตรอน 5 ตัว การจัดเรียงอิเลคตรอนที่มีพลังงานต่ำสุด ก็โดยให้อิเลคตรอนแต่ละตัวเข้าอยู่ในแต่ละออร์บิทัลจนครบทั้งห้าออร์บิทัล ซึ่งจากค่า M_L และ M_S ในตารางข้างต้นได้ว่า

เมื่อ $M_L = 0$ จะได้ว่า $L = 0$

หมายความว่าเป็น S State

เมื่อ $M_S = \frac{5}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}, -\frac{5}{2}$

จะได้ว่า $S = \frac{5}{2}$ ดังนั้น $2s+1 = 6$

นั่นคือ Russell-Saunders ground state term

ได้แก่ ^6S <u>ตอบ</u>

จากวิธีการ ที่กล่าวมาทั้งหมด จะเห็นได้ว่า เมื่อมีจำนวนอิเลคตรอนมากขึ้น การหาระดับพลังงานของการจัดเรียงอิเลคตรอนจะยุ่งยากมากขึ้น อย่างไรก็ตามมีกฎชื่อ Hole Formalism ซึ่งกล่าวถึงความสัมพันธ์ของอะตอมที่มีอิเลคตรอนบางส่วนเป็นจำนวน n ตัวนั้น จะมี Russell-Saunders Terms เช่นเดียวกับอะตอมที่มีอิเลคตรอนอยู่เป็นจำนวน N-n ตัว ในที่นี้ N คือ จำนวนอิเลคตรอนทั้งหมดที่จะมีอยู่ได้ใน subshell นั้น คือ ถ้าเป็น p ออร์บิทัล จะได้ว่า N = 6 และ N = 10 เมื่อเป็น d ออร์บิทัล ดังนั้น

$$p^n = p^{6-n}$$
$$d^n = d^{10-n}$$

ตัวอย่างเช่นการจัดเรียงอิเลคตรอนเป็น d^1 และ d^9 มี Russell-Saunders Term เช่นเดียวกัน คือ ^2D ดูได้จากตารางที่ 5.7 ซึ่งแสดงถึง Multiple Terms ที่ได้มาจากการหาโดยวิธี Russell-Saunders Scheme สำหรับการจัดเรียงอิเลคตรอนที่อยู่ใน shell เดียวกัน เรียกว่า Equivalent electrons และ การจัดเรียงอิเลคตรอนที่อยู่ใน shell ที่ต่างกัน เรียกว่า Nonequivalent electrons

ตารางที่ 5.7 Multiple Terms ของการจัดเรียงอิเลคตรอนแบบต่างๆ

การจัดเรียงอิเลคตรอน	Multiple Terms
	Equivalent electrons
s^2, p^6 and d^{10}	^1S
p and p^5	^2P
p^2 and p^4	$^3P, ^1D, ^1S$
p^3	$^4S, ^2D, ^2P$
d and d^9	^2D
d^2 and d^8	$^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$
d^3 and d^7	$^4F, ^4P, ^2H, ^2G, ^2F, ^2D, ^2D, ^2P$
d^4 and d^6	$^5D, ^3H, ^3G, ^3F, ^3F, ^3D, ^3P, ^3P, ^1I, ^1G, ^1G, ^1F, ^1D, ^1D, ^1S, ^1S$
d^5	$^6S, ^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^2I, ^2H, ^2G, ^2G, ^2F, ^2F, ^2D, ^2D, ^2D, ^2D, ^2P, ^2S$
	Nonequivalent electrons
s s	$^1S, ^3S$
s p	$^1P, ^3P$
s d	$^1D, ^3D$
p p	$^3D, ^1D, ^3P, ^1P, ^3S, ^1S$
p d	$^3F, ^1F, ^3D, ^1D, ^3P, ^1P$
d d	$^3G, ^1G, ^3F, ^1F, ^3D, ^1D, ^3P, ^1P, ^3S, ^1S$
s s s	$^4S, ^2S, ^2S$
s s p	$^4P, ^2P, ^2P$
s p p	$^4D, ^2D, ^2D, ^4P, ^2P, ^2P, ^4S, ^2S, ^2S$
s p d	$^4F, ^2F, ^2F, ^4D, ^2D, ^2D, ^4P, ^2P, ^2P$