# บทที่ 3
# โครงสร้างอิเล็กตรอนของอะตอม

เราได้อธิบายโครงสร้างอิเล็กตรอนของอะตอมไปบ้างแล้วในบทที่ 1 และบทที่ 2 กล่าวคือ ได้พยายามหาคำตอบฟังก์ชันคลื่นของระบบที่ประกอบด้วยหนึ่งอิเล็กตรอนในบทที่ 1 และคำตอบฟังก์ชันคลื่นของระบบที่ประกอบด้วยอิเล็กตรอน 2 ตัว ในบทที่ 2 บทที่ 3 นี้จึงเป็นการอธิบายโครงสร้างอิเล็กตรอนของอะตอมเพิ่มเติมจาก 2 บทที่แล้ว

## 3.1 ออร์บิทัล

ตามทฤษฎีรูปแบบอะตอมของบอห์ร ซึ่งอธิบายได้เฉพาะไฮโดรเจนอะตอมและอิออนตัวอื่นที่มีอิเล็กตรอนเพียงตัวเดียว ถือว่าอิเล็กตรอนมีวงโคจรที่แน่นอนรอบนิวเคลียส และอิเล็กตรอนที่สภาวะต่างกันจะมีวงโคจรที่ต่างกันด้วย แต่ในแง่**กลศาสตร์ควานตัม** วงโคจรตามความหมายของบอห์รนั้น เราจะแทนด้วย probability distribution function ($\psi^* \psi$ หรือ $|\psi|^2$ ของอิเล็กตรอนในอะตอม) อิเล็กตรอนที่สภาวะต่างกัน จะมีฟังก์ชันคลื่นต่างกัน รูปร่างและขนาดของ "กลุ่มเมฆ" ที่แสดงการกระจายของอิเล็กตรอนรอบนิวเคลียสก็ไม่เหมือนกัน ฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนตัวเดียวที่สภาวะต่าง ๆ เหล่านี้ เราเรียกว่า **ฟังก์ชันออร์บิทัลอะตอม** หรือ ที่เรียกกันทั่วไปว่า **ออร์บิทัลอะตอม** หรือ **ออร์บิทัล** เนื่องจากอิออนที่มีลักษณะคล้ายไฮโดรเจนอะตอมมีอิเล็กตรอนเพียงตัวเดียว ดังนั้นฟังก์ชันคลื่นของอิออนเหล่านี้ ก็คือ ออร์บิทัล นั่นเอง

รูปร่างของออร์บิทัล เรากำหนดว่าหมายถึงพื้นผิวของ probability density ($|\psi|^2$) ที่คงที่ซึ่งครอบคลุมอาณาบริเวณส่วนใหญ่ (อาจกล่าวได้ว่าครอบคลุมถึง 90 เปอร์เซ็นต์) ของบริเวณทั้งหมดที่สามารถพบอิเล็กตรอนได้ การที่ค่า $|\psi|^2$ คงที่แสดงว่าค่า $|\psi|$ ต้องคงที่ด้วย นั่นคือ ค่าสัมบูรณ์ของฟังก์ชันคลื่น ($|\psi|$) ต้องคงที่ที่ผิวของออร์บิทัล เช่น s –ออร์บิทัล, ฟังก์ชันคลื่นของมันขึ้นกับค่า r อย่างเดียว ซึ่งค่า $|\psi|$ จะคงที่ตรงผิวของทรงกลมซึ่งมีจุดศูนย์กลางอยู่ที่นิวเคลียส ดังนั้น s –ออร์บิทัลจึงมีรูปร่างแบบทรงกลมสมมาตรรอบจุดศูนย์กลาง

## 3.2 โมเมนตัมเชิงมุม

การหาคำตอบ ฟังก์ชันคลื่นของระบบโดยใช้พิกัดเชิงขั้วทรงกลม เช่น ไฮโดรเจนอะตอม เป็นต้น นอกจากจะได้พลังงานที่มีค่าแน่นอนแล้ว คุณสมบัติที่สำคัญอีกประการหนึ่งของระบบ คือ ต้องมีโมเมนตัมเชิงมุมรวม และ โมเมนตัมเชิงมุมในแนวแกนอันหนึ่ง (ในที่นี้หมายถึง แกน z) ค่าแน่นอนอีกด้วย คุณสมบัติอันนี้ เราสามารถพิสูจน์ได้โดยพิจารณาจากระบบที่ ประกอบด้วยหนึ่งอิเล็กตรอน แต่ก่อนพิสูจน์ ควรรู้จักรูปแบบต่าง ๆ ของโอเปอเรเตอร์ของ โมเมนตัมเชิงมุมเสียก่อนดังนี้

ให้ $L_x$, $L_y$, $L_z$ เป็นโมเมนตัมเชิงมุมในแนวแกน x, y, z ตามลำดับ สัญลักษณ์ $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$, $\hat{L}_z$ จะใช้แทนโอเปอเรเตอร์ของโมเมนตัมเชิงมุมเหล่านี้ และ P แทนโมเมนตัมเชิงเส้น จาก กลศาสตร์แบบฉบับจะได้ว่า

$$L_x = y P_z - z P_y \qquad \text{..... (3.1 a)}$$

$$L_y = z P_x - x P_z \qquad \text{..... (3.1 b)}$$

$$L_z = x P_y - y P_x \qquad \text{..... (3.1 c)}$$

ซึ่งในแง่กลศาสตร์ของคลื่น เราแทนโอเปอเรเตอร์ของโมเมนตัมเชิงเส้นด้วย $\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q_i}$ โดย q หมายถึง พิกัด สมการ (3.1 a), (3.1 b), (3.1 c) จึงเขียนใหม่ได้ว่า

$$\hat{L}_x = \frac{\hbar}{i}\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right) \qquad \text{..... (3.2 a)}$$

$$\hat{L}_y = \frac{\hbar}{i}\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right) \qquad \text{..... (3.2 b)}$$

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) \qquad \text{..... (3.2 c)}$$

สำหรับโมเมนตัมเชิงมุมรวม (L) จะเขียนแทนด้วยเวกเตอร์ได้ว่า

$$L = L_x\bar{i} + L_y\bar{j} + L_z\bar{k} \qquad \text{..... (3.3)}$$

โดยมีขนาดของเวกเตอร์ยกกำลังสองเป็น

$$\hat{L}^2 = \hat{L} \cdot \hat{L} = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \qquad \text{..... (3.4)}$$

จะเห็นว่าสมการ (3.3) และ (3.4) ยังอยู่ในรูปพิกัดคาร์ทีเซียน เราสามารถเปลี่ยนให้เป็นพิกัดเชิงขั้วทรงกลมได้โดยอาศัยความสัมพันธ์ระหว่างพิกัดทั้งสองดังที่เคยกล่าวมาแล้ว คือ

$$\begin{aligned} x &= r\sin\theta\cos\varnothing \quad ; \quad \cos\theta = z/(x^2+y^2+z^2)^{1/2} \\ y &= r\sin\theta\sin\varnothing \quad ; \quad r^2 = x^2+y^2+z^2 \\ z &= r\cos\theta \quad ; \quad \tan\varnothing = y/x \end{aligned}$$

**ตัวอย่างเช่น**

$$\hat{L}_z$$

$$= \frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

$$= \frac{\hbar}{i}\left[r\sin\theta\cos\varnothing\left(\frac{\partial r}{\partial y}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial\theta}{\partial y}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\partial\varnothing}{\partial y}\frac{\partial}{\partial\varnothing}\right)\right.$$

$$\left. -r\sin\theta\sin\varnothing\left(\frac{\partial r}{\partial x}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial\theta}{\partial x}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\partial\varnothing}{\partial x}\frac{\partial}{\partial\varnothing}\right)\right]$$

$$= \frac{\hbar}{i}\left[r\sin\theta\cos\varnothing\left(\sin\theta\sin\varnothing\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\sin\varnothing}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\varnothing}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varnothing}\right)\right.$$

$$\left. -r\sin\theta\sin\varnothing\left(\sin\theta\cos\varnothing\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\cos\varnothing}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\sin\varnothing}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varnothing}\right)\right]$$

$$= \frac{\hbar}{i}\left[(\cos^2\varnothing + \sin^2\varnothing)\frac{\partial}{\partial\varnothing}\right]$$

$$= \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varnothing}$$

โอเปอเรเตอร์ $\hat{L}_x$ และ $\hat{L}_y$ ก็สามารถเปลี่ยนได้ในทำนองเดียวกัน ผลที่ได้ทั้งหมดจะเป็นดังนี้

$$\hat{L}_x = \frac{\hbar}{i}\left(-\sin\varnothing\frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta\cos\varnothing\frac{\partial}{\partial\varnothing}\right) \qquad \text{..... (3.5 a)}$$

$$\hat{L}_y = \frac{\hbar}{i} \left( \cos \varnothing \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \varnothing \frac{\partial}{\partial \varnothing} \right) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3.5\ b)$$

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varnothing} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3.5\ c)$$

และโอเปอเรเตอร์ของโมเมนตัมเชิงมุมรวมยกกำลังสองตามสมการ (3.4) จะกลายเป็น

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varnothing^2} \right] \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3.6)$$

หลังจากที่ได้รู้จักรูปแบบโอเปอเรเตอร์ของโมเมนตัมเชิงมุมเหล่านี้แล้ว ต่อไปเราจะเริ่มทำการพิสูจน์ โดยเริ่มต้นจากสมการคลื่นที่สามารถแยกตัวแปรได้ในพิกัดเชิงขั้ว และยังคงถือว่าพลังงานศักย์ของระบบขึ้นอยู่กับตัวแปร r เพียงอย่างเดียว ดังนั้น สมการคลื่นในลักษณะเช่นนี้เราอาจเขียนแทนได้ว่า

$$\psi_{lmn} (\theta, \varnothing, r) = \Theta_{lm} (\theta)\, \Phi_m (\varnothing)\, R_{nl} (r) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3.7)$$

โดย $\Theta_{lm} (\theta)\, \Phi_m (\varnothing)$ เป็นฟังก์ชันที่เราเรียกว่า **surface harmaonic wave function** มีค่าต่าง ๆ ตามตัวอย่างในตาราง 1.6 เราให้ฟังก์ชัน $\Theta_{lm} (\theta)\, \Phi_m (\varnothing)$ นี้แยกมาจากฟังก์ชัน $S (\theta, \varnothing)$ ดังนั้น

$$S (\theta, \varnothing) = \Theta_{lm} (\theta)\, \Phi_m (\varnothing) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3.8)$$

จากสมการ (1.23) ในบทที่ 1 ถ้าแทนค่า $\beta$ ด้วย $l (l + 1)$ และ $-m^2$ ด้วย $\frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varnothing^2}$ จะได้ว่า

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varnothing^2} \frac{\Theta}{\sin^2 \theta} = -l (l + 1)\, \Theta \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3.9)$$

ขั้นต่อไปนี้จะเปลี่ยนฟังก์ชัน $\Theta$ และ $\Phi$ ในสมการ (3.9) ให้อยู่ในรูปฟังก์ชัน $S (\theta, \varnothing)$ โดยดิฟเฟอเรนชิเอต ฟังก์ชัน $S (\theta, \varnothing)$ ในสมการ (3.8) ตาม $\theta$ ได้ผลดังนี้

$$\frac{\partial S}{\partial \theta} = \Phi \frac{\partial \Theta}{\partial \theta}$$

นั่นคือ $$\frac{\partial \Theta}{\partial \theta} = \frac{1}{\Phi} \frac{\partial S}{\partial \theta} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3.10)$$

ในทำนองเดียวกัน ถ้า ดิฟเฟอเรนชิเอต ตามตัว $\varnothing$ จะได้ว่า

$$\frac{\partial S}{\partial \varnothing} = \Theta \frac{\partial \Phi}{\partial \varnothing} \quad , \quad \frac{\partial^2 S}{\partial \varnothing^2} = \Theta \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varnothing^2}$$

นั่นคือ $$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varnothing^2} = \frac{1}{\Theta} \frac{\partial^2 S}{\partial \varnothing^2} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3.11)$$

นำสมการ (3.10) และ (3.11) แทนลงใน (3.9) แล้วคูณตลอดด้วย $\Phi$ ผลที่ได้ คือ

$$\left\{ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \sin\theta \frac{\partial S}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 S}{\partial \varnothing^2} \right\} = - l(l+1)\, S \qquad \ldots\ldots \quad (3.12)$$

แล้วคูณตลอดอีกครั้งด้วย $-\hbar^2$ จะได้

$$-\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varnothing^2} \right\} S = l(l+1)\, \hbar^2\, S \qquad \ldots\ldots \quad (3.13)$$

เห็นได้ว่าพจน์ในวงเล็บ $\{\ \}$ ที่คูณอยู่กับค่า $-\hbar^2$ ทางซ้ายมือของสมการ (3.13) ก็คือ โอเปอเรเตอร์ของโมเมนตัมเชิงมุมรวมยกกำลังสองตามสมการ (3.6) นั่นเอง ดังนั้นสมการ (3.13) เราจะเขียนใหม่ได้ว่า

$$\hat{L}^2\, \psi_{lmn} = l(l+1)\, \hbar^2\, \psi_{lmn} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3.14)$$

โดย $\psi_{lmn} = S(\theta,\varnothing) \cdot R(r)$ และที่เราสามารถเขียน $\psi_{lmn}$ แทน S ได้เพราะโอเปอเรเตอร์ $\hat{L}^2$ ไม่มีผลต่อฟังก์ชัน R (r) (ถือว่าฟังก์ชัน R (r) เป็นค่าคงที่สำหรับโอเปอเรเตอร์ $\hat{L}^2$ ) สมการ (3.14) มีความหมายว่า ที่สภาวะนิ่งอันหนึ่งของระบบซึ่งแทนด้วยฟังก์ชันคลื่น $\psi_{lmn}$ จะมีค่าแน่นอนของโมเมนตัมเชิงมุมรวมยกกำลังสอง ($L^2$) อยู่ค่าหนึ่ง ค่าแน่นอนนั้นคือ $l(l+1)\hbar^2$ ซึ่งเขียนเป็นสมการได้ว่า

หรือ $$\left.\begin{aligned} L^2 &= l(l+1)\, \hbar^2 \\ L &= \sqrt{l(l+1)}\, \hbar\ , \end{aligned}\right\} \quad l = 0,\ 1,\ 2,\ldots,\ n-1 \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3.15)$$

คราวนี้ถ้าพิจารณาสมการ (1.21) โดยการคูณ $-\hbar^2$ เข้าไปเช่นกัน ผลที่ได้จะเป็น

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varnothing^2} = m^2\, \hbar^2\, \Phi \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3.16)$$

และยกกำลังสองสมการ (3.5 c) ;

$$\hat{L}_z^2 \quad = \quad -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial \varnothing^2}$$

ดังนั้นสมการ (3.16) จะเขียนใหม่ได้ว่า

$$\hat{L}_z^2 \quad \psi_{lmn} \quad = \quad m^2 \hbar^2 \psi_{lmn} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3.17)$$

สมการ (3.17) มีความหมายว่า ที่สภาวะนิ่งอันหนึ่งของระบบซึ่งแทนด้วยฟังก์ชันคลื่น $\psi_{lmn}$ จะมีค่าแน่นอนของโมเมนตัมเชิงมุมตามแกน z ยกกำลังสอง ($L_z^2$) อยู่ค่าหนึ่ง ค่าแน่นอนนั้นคือ $m^2 \hbar^2$ ซึ่งเขียนเป็นสมการได้ว่า

หรือ

$$\left.\begin{array}{lll} L_z^2 & = & m^2 \hbar^2 \\ L_z & = & m \hbar, \end{array}\right\} \; m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm l \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3.18)$$

โดยสรุปแล้ว ถ้าเราดำเนินการ (operate) ฟังก์ชันคลื่น $\psi_{nlm}$ ด้วยโอเปอเรเตอร์ต่างกัน ค่าเจาะจง (eigenvalue) ที่ได้ก็ต่างกันด้วย ดังที่รวบรวมไว้ในตาราง 3.1

**ตาราง 3.1**

| โอเปอเรเตอร์ | ค่าเจาะจง |
|---|---|
| $\hat{H}$ | $-\frac{1}{2} \frac{mZ^2 e^4}{n^2 \hbar^2}$ |
| $\hat{L}^2$ | $l\,(l+1)\,\hbar^2$ |
| $\hat{L}_z^2$ | $m^2 \hbar^2$ |

นอกจากคุณสมบัติดังที่กล่าวแล้ว โมเมนตัมเชิงมุมของออร์บิทัลยังมีคุณสมบัติอย่างอื่นอีก คือ

$$\left[\hat{L}^2, \hat{L}_x\right] \quad = \left[\hat{L}^2, \hat{L}_y\right] \quad = \left[\hat{L}^2, \hat{L}_z\right] \quad = \; 0 \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3.19)$$

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = \hat{L}_x \cdot \hat{L}_y - \hat{L}_y \cdot \hat{L}_x = -\frac{\hbar}{i} \hat{L}_z \quad \ldots\ldots\ldots (3.20\ a)$$

$$[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = \hat{L}_y \cdot \hat{L}_z - \hat{L}_z \cdot \hat{L}_y = -\frac{\hbar}{i} \hat{L}_x \quad \ldots\ldots\ldots (3.20\ b)$$

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_x] = \hat{L}_z \cdot \hat{L}_x - \hat{L}_x \cdot \hat{L}_z = -\frac{\hbar}{i} \hat{L}_y \quad \ldots\ldots\ldots (3.20\ c)$$

สมการ (3.19) และ (3.20) หมายความว่า $\hat{L}^2$ commute กับโอเปอเรเตอร์ของโมเมนตัมเชิงมุมตามแนวแกนแต่ละแกน แต่โอเปอเรเตอร์ของโมเมนตัมเชิงมุมตามแนวแกนแต่ละแกนจะไม่ commute ซึ่งกันและกัน

ต่อไปถ้าเรานำ $\hat{L}_x$ และ $\hat{L}_y$ มารวมกันแบบ $\hat{L}_x \pm i\hat{L}_y$ ผลที่ได้จะกลายเป็นโอเปอเรเตอร์ตัวใหม่ที่มีสมการเป็น

$$\hat{L}_x \pm i\hat{L}_y = \frac{\hbar}{i} e^{\pm i\varnothing} \left( \pm i \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot\theta \frac{\partial}{\partial \varnothing} \right) \quad \ldots\ldots\ldots (3.21)$$

โอเปอเรเตอร์ตามสมการ (3.21) นี้มีผลสำคัญยิ่งต่อฟังก์ชัน $S_{l,m}(\theta, \varnothing)$ กล่าวคือ

$$(\hat{L}_x + i\hat{L}_y) S_{l,m} = \hbar [l(l+1) - m(m+1)] S_{l,m+1} \quad \ldots\ldots\ldots (3.22)$$

$$(\hat{L}_x - i\hat{L}_y) S_{l,m} = \hbar [l(l+1) - m(m-1)] S_{l,m-1} \quad \ldots\ldots\ldots (3.23)$$

จะเห็นว่าโอเปอเรเตอร์ $(\hat{L}_x + i\hat{L}_y)$ ทำให้ฟังก์ชัน $S_{l,m}$ มีค่าเจาะจงของ $\hat{L}_z$ สูงขึ้น ในขณะที่โอเปอเรเตอร์ $(\hat{L}_x - i\hat{L}_y)$ ทำให้ฟังก์ชัน $S_{l,m}$ มีค่าเจาะจงของ $\hat{L}_z$ ต่ำลง แต่ค่าเจาะจงของ $\hat{L}^2$ ในทั้งสองกรณีไม่เปลี่ยนแปลง และยังพบว่า ถ้า $m = l$ จะทำให้

$$(\hat{L}_x + i\hat{L}_y) S_{l,m} = 0$$

สำหรับระบบที่มีอิเล็กตรอนมากกว่าหนึ่งตัว เช่น มี 2 อิเล็กตรอน เราสามารถหาโมเมนตัมเชิงมุมรวมทั้งหมดของระบบได้โดยนำของอิเล็กตรอนแต่ละตัวมาบวกกันแบบเวกเตอร์ กล่าวคือ

$$\hat{L}_T = \hat{L}(1) + \hat{L}(2) \quad \ldots\ldots\ldots (3.24)$$

$$\hat{L}_T^2 = \hat{L}^2(1) + \hat{L}^2(2) + 2\hat{L}(1) \cdot \hat{L}(2) \quad \ldots\ldots\ldots (3.25)$$

โดย $\hat{L}_T$ หมายถึง โอเปอเรเตอร์ของโมเมนตัมเชิงมุมรวมทั้งหมด; L (1), L (2) หมายถึง โอเปอเรเตอร์ของโมเมนตัมเชิงมุมรวมของอิเล็กตรอน ตัวที่ 1 และ 2 ตามลำดับ

## 3.3 อิเล็กตรอนสปิน

นอกจากโมเมนตัมเชิงมุมของออร์บิทัลแล้ว อิเล็กตรอนยังมีโมเมนตัมเชิงมุมอีกชนิดหนึ่งที่เรียกว่า **spin angular momentum** หรือเรียกสั้น ๆ ว่า **สปิน** (spin)* ผู้ที่เรียกชื่อนี้เป็นคนแรกคือ S. Goudsmit และ G. Uhlenbeck ในปี 1925 ปีต่อมา (1926) ชโรดินเจอร์ได้สร้างสมการคลื่นสำหรับระบบที่มีหนึ่งอิเล็กตรอน ซึ่งให้คำตอบ ฟังก์ชันคลื่น ที่ขึ้นอยู่กับเลขควานตัม 3 ตัว คือ ค่า n, *l* และ m แต่การระบุสภาวะของอิเล็กตรอนด้วยฟังก์ชันคลื่นที่ขึ้นกับเลขควานตัมเพียง 3 ตัวดังกล่าวยังไม่เพียงพอเพราะใช้อธิบายปรากฏการณ์บางอย่างไม่ได้ เช่น ประสิทธิผลซีมาน (Zeeman effect), การเกิดเส้นคู่ในสเปกตรัมของโซเดียมอะตอม เป็นต้น ปี 1928 P.A.M. Dirac นักฟิสิกส์ชาวอังกฤษจึงรวมแนวความคิดเกี่ยวกับเรื่อง อิเล็กตรอนสปินของ Goudsmit และ Uhlenbeck กับสมการคลื่นของชโรดินเจอร์เข้าด้วยกันทำให้สามารถอธิบายระบบที่มีหนึ่งอิเล็กตรอนได้อย่างถูกต้องสมบูรณ์

การกำหนดค่าเกี่ยวกับ สปินของอิเล็กตรอน เราจะกำหนดในทำนองเดียวกับโมเมนตัมเชิงมุมของออร์บิทัล กล่าวคือ ให้

| | | | |
|---|---|---|---|
| S | เป็น | spin angular momentum | รวมทั้งหมด |
| $S_z$ | เป็น | spin angular momentum | ในแนวแกน z |
| s | เป็น | spin quantum number | |
| $m_s$ | เป็น | spin-component quantum number | |

เราจะเขียนสมการได้ว่า

$$S^2 = s(s+1)\hbar^2 \quad \text{หรือ} \quad S = \sqrt{s(s+1)}\,\hbar \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots (3.26)$$

$$S_z = m_s \hbar\,,\ m_s = -s, -s+1, \ldots\ldots\ldots, +s \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots (3.27)$$

อย่างไรก็ตาม ที่แตกต่างไปจากโมเมนตัมเชิงมุมของออร์บิทัล คือ เราพบว่าสำหรับอนุภาคมูลฐานทุกตัว เช่น อิเล็กตรอน โปรตอน นิวตรอน จะมีค่า s ได้เพียงค่าเดียวเท่านั้น คือ $s = \frac{1}{2}$ ดังนั้นสมการ (3.26) จะกลายเป็น

$$S^2 = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\hbar^2 = \frac{3}{4}\hbar^2$$

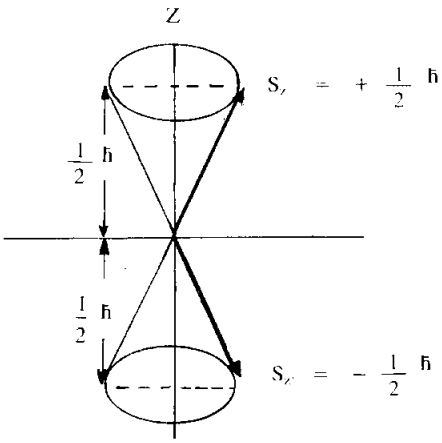
---

* ในแง่กลศาสตร์แบบฉบับอาจกล่าวได้ว่า โมเมนตัมเชิงมุมชนิดนี้เกิดจากการหมุนของอิเล็กตรอนรอบแกนของมันเอง

และค่า $m_s$ จะมีได้เพียง 2 ค่า คือ $m_s = +\frac{1}{2}$ และ $m_s = -\frac{1}{2}$ เพราะฉะนั้น

$$S_z = \pm \frac{1}{2}\hbar$$

นั่นคือ ทิศทางการสปินของอิเล็กตรอนมีได้ 2 แบบเท่านั้น (ตามค่า $m_s$) ดังแสดงในรูป (ทิศทางของเวกเตอร์ $S_z$ นั่นเอง)




ซึ่งเราใช้สัญลักษณ์ $\uparrow$ แทนสภาวะที่ $m_s = +\frac{1}{2}$

$\downarrow$ แทนสภาวะที่ $m_s = -\frac{1}{2}$

จากการที่อิเล็กตรอนมีสภาวะสปินที่เป็นไปได้ 2 แบบตามค่า $m_s$ ดังกล่าวแล้ว การระบุสภาวะของอิเล็กตรอนด้วยฟังก์ชันคลื่นที่สมบูรณ์ จึงจำเป็นต้องระบุสภาวะสปินด้วย โดยจะกำหนดให้ $\alpha(\omega)$ และ $\beta(\omega)$ เป็น ฟังก์ชันคลื่นสปิน (spin wave function) สำหรับค่า $m_s = +\frac{1}{2}$ และ $-\frac{1}{2}$ ตามลำดับ ค่า $\omega$ ในวงเล็บหมายถึงตัวแปรที่เกี่ยวข้องกับสปินเพียงอย่างเดียว (ตัวแปร $\omega$ นี้เป็นค่าทางทฤษฎีเท่านั้น เพราะจนถึงบัดนี้ ข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างภายในของอิเล็กตรอนยังมีน้อยมาก) ฟังก์ชันทั้งสองนี้เป็นฟังก์ชันที่นอร์แมไลซ์ และ ออร์โทโกนัลซึ่งกันและกัน นั่นคือต้องเป็นไปตามสมการ

$$\int \alpha^2(\omega)\, d\tau = 1 \qquad \text{..... (3.28a)}$$

$$\int \beta^2(\omega)\, d\tau = 1 \qquad \text{..... (3.28b)}$$

$$\int \alpha(\omega)\ \beta(\omega)\, d\tau = 0 \qquad \text{..... (3.28c)}$$

ดังนั้น ฟังก์ชันคลื่นที่แทนระบบหนึ่งอิเล็กตรอนจะต้องเป็นฟังก์ชันที่มี 4 พิกัด ประกอบด้วย พิกัด เกี่ยวกับตำแหน่ง 3 ค่า (เช่น x, y, z,) และ พิกัดเกี่ยวกับสปินอีก 1 ค่า ($\omega$) ซึ่งเขียนแทนได้ว่า

$\psi$ (x, y, z) $\alpha$ ($\omega$) เป็นฟังก์ชันคลื่น สำหรับ $m_s = +\frac{1}{2}$

$\psi$ (x, y, z) $\beta$ ($\omega$) เป็นฟังก์ชันคลื่น สำหรับ $m_s = -\frac{1}{2}$

โดย $\psi$ (x,y,z) เป็น ฟังก์ชันคลื่นที่ได้จากการแก้สมการคลื่นของชโรดินเจอร์ เช่น ฟังก์ชันคลื่นสำหรับไฮโดรเจนอะตอมในสภาวะปกติ จะเขียนได้เป็น 2 ฟังก์ชันที่มีพลังงานเท่ากัน* คือ $1s\alpha$ และ $1s\beta$ โดย $1s = (\pi a_o^3)^{-1/2} e^{-r/a_o}$ ฟังก์ชันคลื่นสำหรับระบบหนึ่งอิเล็กตรอนที่เขียนรวมฟังก์ชันคลื่นสปินเข้าไปด้วย (เช่น $1s\alpha$ หรือ $1s\beta$) นี้ เราเรียกว่า **สปินออร์บิทัล (spin-orbital)**

## 3.4 อนุภาคเอกลักษณ์และหลักจำกัดจำเพาะของพอลี

อนุภาคเอกลักษณ์ หมายถึงอนุภาคที่มีคุณสมบัติเหมือนกันทุกประการ เราไม่สามารถทำการวัดคุณสมบัติของมันด้วยวิธีทางกายภาพใด ๆ เพื่อบอกความแตกต่างระหว่างตัวมันกับอนุภาคตัวอื่นได้ อิเล็กตรอนถือว่าเป็น อนุภาคเอกลักษณ์ เพราะมีคุณสมบัติที่เหมือนกันทุกประการสำหรับอิเล็กตรอนทุกตัว เช่น พลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนทุกตัวกับนิวเคลียสที่มีประจุ Ze ที่ระยะห่าง r มีค่าเท่ากับ $-Ze^2/r$ เหมือนกันหมด แรงผลักระหว่างอิเล็กตรอน 2 ตัวที่ห่างกันเป็นระยะ r มีค่า $e^2/r$ เท่ากันหมด สำหรับอิเล็กตรอนทุกคู่ หรือ แรงกระทำระหว่างอิเล็กตรอนแต่ละตัวกับสนามแม่เหล็กภายนอกก็มีค่าเดียวกันหมด ดังนั้นเราไม่สามารถบอกความแตกต่างระหว่างอิเล็กตรอนแต่ละตัวได้

สำหรับฮีเลียมอะตอมซึ่งเป็นระบบที่มีอิเล็กตรอน 2 ตัว เราเรียกเป็นตัวที่ 1 กับตัวที่ 2 ไม่ได้หมายความว่า อิเล็กตรอนทั้งสองตัวนั้นไม่เหมือนกัน แต่ที่เราให้ตัวเลขกำกับเป็นตัวที่ 1 กับตัวที่ 2 ก็เพื่อความสะดวกในการแก้ปัญหาระบบแบบนี้

ปี 1925 Wolfgang Pauli ได้ตั้งทฤษฎีกลศาสตร์ควานตัมพื้นฐานขึ้นมาทฤษฎีหนึ่ง เรียกว่า **หลักจำกัดจำเพาะของพอลี (Pauli Exclusion Principle)** เพื่อใช้อธิบายระบบที่มีอิเล็กตรอนมากกว่าหนึ่งตัว ทฤษฎีนี้ กล่าวเอาไว้หลายแบบ ซึ่งแต่ละแบบจะมีความหมายอย่างเดียวกัน ดังต่อไปนี้

---

* เราถือว่าการสปินของอิเล็กตรอนไม่มีผลต่อพลังงานของระบบที่มีหนึ่งอิเล็กตรอน

**แบบที่ 1** กล่าวไว้ว่า "อิเล็กตรอนสองตัวจะมีเลขควานตัมเหมือนกันทุกตัวไม่ได้" ดังนั้นตามทฤษฎีของพอลี เราสามารถเขียนฟังก์ชันคลื่นของฮีเลียมอะตอมปกติได้ว่า

$$\psi_{He}(1, 2) = 1s\alpha(1)\, 1s\beta(2) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3.29a)$$

หรือ

$$\psi_{He}(2, 1) = 1s\alpha(2)\, 1s\beta(1) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3.29b)$$

อย่างไรก็ตาม แม้การเขียนฟังก์ชันคลื่น ตามสมการ (3.29) จะไม่ขัดต่อ หลักจำกัดจำเพาะของพอลี แต่ก็ยังไม่เป็นการถูกต้อง เพราะการเขียนในลักษณะดังกล่าว เช่น สมการ (3.29 a) จะเป็นการระบุลงไปว่าอิเล็กตรอนตัวที่ 1 อยู่ใน 1s ออร์บิทัลด้วย ฟังก์ชันสปิน $\alpha$ ($m_s = \frac{1}{2}$) และอิเล็กตรอนตัวที่ 2 อยู่ในออร์บิทัลด้วย ฟังก์ชันสปิน $\beta$ ($m_s = -\frac{1}{2}$) ซึ่งไม่ถูกต้อง เนื่องจากอิเล็กตรอนเป็น อนุภาคเอกลักษณ์ เราบอกไม่ได้ว่าตัวไหนมี $m_s = \frac{1}{2}$ และตัวไหนมี $m_s = -\frac{1}{2}$ ดังนั้นจึงต้องเขียงฟังก์ชันคลื่นในลักษณะใหม่โดยเราจะนำสมการ (3.29 a) กับ (3.29 b) มาบวก และ ลบกัน แล้วพิจารณาผลที่ได้ดังนี้คือ

$$\psi_{He}(1, 2) + \psi_{He}(2, 1) = 1s\,\alpha(1)\,1s\,\beta(2) + 1s\,\alpha(2)\,1s\,\beta(1) \quad \ldots. \quad (3.30)$$

$$\psi_{He}(1, 2) - \psi_{He}(2, 1) = 1s\,\alpha(1)\,1s\,\beta(2) - 1s\,\alpha(2)\,1s\,\beta(1) \quad \ldots. \quad (3.31)$$

จะเห็นว่าทั้งสมการ (3.30) และ (3.31) แสดงถึง ฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอน 2 ตัวที่ไม่สามารถบอกความแตกต่างได้ นั่นคือ บอกได้เพียงว่า อิเล็กตรอนตัวหนึ่งอยู่ใน 1s ออร์บิทัลด้วย ฟังก์ชันสปิน $\alpha$ และอีกตัวหนึ่งอยู่ใน 1s ออร์บิทัลด้วย ฟังก์ชันสปิน $\beta$ แต่ไม่ทราบว่าตัวไหนมีสปินแบบไหน

ต่อไปถ้าลองสลับตำแหน่ง 1 กับ 2 ในสมการ (3.30) จะได้ว่า

$$\psi_{He}(2, 1) + \psi_{He}(1, 2) = 1s\,\alpha(2)\,1s\,\beta(1) + 1s\,\alpha(1)\,1s\beta(2)$$

จะเห็นได้ว่าผลเหมือนเดิม (ได้ฟังก์ชันคลื่นเดิมคืนมา) เราจึงเรียกฟังก์ชันในสมการ (3.30) ว่า **สมมาตร (symmetric)** ต่อการสลับตำแหน่งของอิเล็กตรอน

ในทำนองเดียวกัน ถ้าลองสลับตำแหน่ง 1 กับ 2 ในสมการ (3.31) จะได้ว่า

$$\psi_{He}(2, 1) - \psi_{He}(1, 2) = 1s\,\alpha(2)\,1s\,\beta(1) - 1s\,\alpha(1)\,1s\,\beta(2)$$

$$= -\{\,1s\,\alpha(1)\,1s\,\beta(2) - 1s\,\alpha(2)\,1s\,\beta(1)\,\}$$

ซึ่งได้ฟังก์ชันเดิมเช่นกัน แต่มีเครื่องหมายตรงกันข้าม ฟังก์ชันในสมการ (3.3.1) จึงเรียกว่า **ปฏิสมมาตร (antisymmetric)** ต่อการสลับตำแหน่งของอิเล็กตรอน

เพราะฉะนั้นทั้งฟังก์ชันในสมการ (3.30) และ (3.31) น่าจะแทนฟังก์ชันคลื่นของฮีเลียมอะตอมปกติได้ แต่ในธรรมชาติ เรามีแต่ฮีเลียมอะตอมที่มีฟังก์ชันแบบปฏิสมมาตรเท่านั้น ดังนั้น ฟังก์ชันคลื่นที่ถูกต้องของฮีเลียมอะตอมปกติ จึงเป็นสมการ (3.31) นั่นคือ

$$\psi\,(1,\,2) \;=\frac{1}{\sqrt{2}}\;[\;1s\;\alpha\;(1)\;1s\;\beta\;(2)\;-\;1s\;\alpha\;(2)\;1s\;\beta\;(1)\;] \qquad \text{..... (3.32)}$$

โดยค่า $1/\sqrt{2}$ คือค่าคงที่ของการนอร์แมไลซ์ ผลเช่นนี้ใช้ได้กับระบบที่มีอิเล็กตรอนหลายตัวอื่น ๆ ด้วย ดังนั้น หลักจำกัดจำเพาะของพอลี อาจกล่าวใหม่ได้ว่า

**แบบที่ 2** "ฟังก์ชันคลื่นรวมของระบบที่มีอิเล็กตรอนตั้งแต่ 2 ตัวขึ้นไปจะต้องปฏิสมมาตรต่อการสลับตำแหน่งของอิเล็กตรอน 2 ตัว ใด ๆ"

สมการ (3.32) อาจเขียนใหม่ในรูป ตัวกำหนด (determinant) ได้ว่า

$$\psi\,(1,\,2) \;=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} 1s\;\alpha\;(1) & 1s\;\beta\;(1) \\ 1s\;\alpha\;(2) & 1s\;\beta\;(2) \end{vmatrix} \qquad \text{..... (3.33)}$$

สมการ (3.33) เป็นอีกรูปแบบหนึ่งที่ใช้เขียนแทน ฟังก์ชันคลื่น สำหรับอิเล็กตรอนซึ่งคิดโดย J.C. Slater เราจึงเรียก ตัวกำหนด ในสมการ (3.33) ว่า **ตัวกำหนดสแลเทอร์ (Slater determinant)**

ต่อไปถ้าลองพิจารณาค่าของตัวกำหนดสแลเทอร์สำหรับอิเล็กตรอน 2 ตัวที่อยู่ในออร์บิทัลเดียวกัน และ มีสปินเหมือนกัน เช่น $1s\;\alpha$ จะเขียนได้ดังนี้

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} 1s\;\alpha\;(1) & 1s\;\alpha\;(1) \\ 1s\;\alpha\;(2) & 1s\;\alpha\;(2) \end{vmatrix}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\;[1s\;\alpha\;(1)\;1s\;\alpha\;(2) - 1s\;(1)\;1s\;\alpha\;(2)] = 0$$

จะเห็นว่าฟังก์ชันคลื่นมีค่าเป็นศูนย์ นั่นเป็นการแสดงให้เห็นว่า หลักจำกัดจำเพาะของพอลีแบบที่ 1 ยังคงใช้ได้อยู่ และมีความหมายเดียวกับแบบที่ 2

**แบบที่ 3** "ฟังก์ชันคลื่นรวมของระบบเฟอมิออนเอกลักษณ์ (identical **fermions**) ต้องปฏิสมมาตรต่อการสลับพิกัดทั้งหมดของอนุภาคคู่ใด ๆ และ ฟังก์ชันคลื่นรวมของระบบโบสอนเอกลักษณ์ (identical **bosons**) ต้องสมมาตร ต่อการสลับแบบดังกล่าว"

เฟอมิออน หรือ อนุภาคเฟอมิ เป็นคำที่ได้มาจากชื่อ Enrico Fermi นักฟิสิกส์ชาวอเมริกันผสมอิตาเลียน หมายถึง อนุภาคที่มีค่า spin quantum number (s) เป็นเลขครึ่งจำนวนเต็ม

($\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$,.....) ส่วนโบสอน หรือ อนุภาคโบส-ไอสไตน์ เป็นคำที่ได้จากชื่อ S.N.Bose นักฟิสิกส์ ชาวอินเดีย หมายถึงอนุภาคที่มีค่า s เป็นเลขจำนวนเต็ม (0, 1, 2, .....)

อิเล็กตรอนมีค่า $s = \frac{1}{2}$ ดังนั้นจึงเป็นอนุภาคชนิดที่เรียกว่าเฟอมิออน ซึ่งฟังก์ชันคลื่นต้องปฏิสมมาตร ต่อ การสลับตำแหน่งของอิเล็กตรอน 2 ตัวใด ๆ เหมือนกับแบบที่ 2 นั่นเอง

# แบบฝึกหัดบทที่ 3

1. อิเล็กตรอนตัวหนึ่งมีเลขควานตัมหลักเท่ากับ 4 จงบอกค่าที่เป็นไปได้ทั้งหมดของ $l$, m และ $m_s$ ของอิเล็กตรอนตัวนี้

2. กำหนดให้ $\hat{L}^2 = -\frac{h^2}{4\pi^2}\left[\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{\cos\theta}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varnothing^2}\right]$

   และ $\frac{1}{\Theta}\frac{\partial^2\Theta}{\partial\theta^2} \quad \frac{\cos\theta}{\Theta\sin\theta}\frac{\partial\Theta}{\partial\theta} + \frac{1}{\Phi\sin^2\theta}\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varnothing^2} = -\beta$

   จงพิสูจน์ว่า ค่าเฉลี่ยของโมเมนตัมเชิงมุมรวมของออร์บิทัลมีค่าเท่ากับ $(\sqrt{l(l+1)}\,h)/2\pi$ แล้วหาค่าเฉลี่ยของโมเมนตัมเชิงมุมรวมของอิเล็กตรอนใน $3p_z$ ออร์บิทัล

3. จงอธิบายคำว่า "อนุภาคเฟอมิ" และ "อนุภาคโบส-ไอสไตน์"

4. เราทราบกันดีว่า ฟังก์ชันทั้ง 5 ฟังก์ชันที่เป็นไปได้สำหรับ d-อิเล็กตรอนตัวหนึ่งในสภาวะปกติ จะมีพลังงานเท่ากัน แต่เมื่ออยู่ในสนามแม่เหล็ก (B) ระดับพลังงานจะถูกแยกออกจากกันเป็น 5 ระดับตามค่าเลขควานตัมแมกเนติก

   ก) จงคำนวณหาค่าโมเมนตัมเชิงมุม ($\bar{L}$) สำหรับอิเล็กตรอนตัวนี้

   ข) ถ้าให้สนามแม่เหล็กดังกล่าวอยู่ตามแนวแกน z จงเขียนเวกเตอร์แสดงขนาดและทิศทางของโมเมนตัมเชิงมุมในข้อ ก) พร้อมทั้งเขียนแผนภาพแสดงระดับพลังงานทั้ง 5 ที่แยกจากกันแล้ว

   ค) คำนวณค่าโมเมนต์แม่เหล็ก ($\bar{\mu}_m$) สำหรับ d-ออร์บิทัลและความถี่ลาร์เมอร์ ($\nu$) ของ d-อิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็กขนาด 1,000 เกาส์

5. จงเขียนดีเทอร์มิแนนต์แบบสแลเทอร์สำหรับฮีเลียมอะตอม

6. ถ้าคำตอบฟังก์ชันคลื่นรวมของฮีเลียมอะตอมปกติเป็นแบบ 1s α (1) 1s β (2) อยากทราบว่าคำตอบดังกล่าวนี้ ขัดแย้งกับหลักจำกัดจำเพาะของพอลีหรือไม่ เพราะเหตุใด

7. คำตอบในข้อ 6 เป็นคำตอบที่ถูกต้อง หรือไม่ เพราะเหตุใด ถ้าไม่ถูกต้อง คำตอบที่แท้จริงควรเป็นอย่างไร จงอธิบาย

8. จงเปลี่ยนโอเปอเรเตอร์ $\hat{L}_z$ ในพิกัดคาร์ทีเซียนให้อยู่ในพิกัดเชิงขั้วทรงกลม

9. จงแสดงให้เห็นว่า p ออร์บิทัล เป็น ไอเกนฟังก์ชันของโอเปอเรเตอร์ $\hat{L}^2$ ที่มีค่าคงที่ไอเกนเท่ากับ $+2\hbar^2$

10. จงคำนวณหาขนาดของโมเมนตัมเชิงมุมของอิเล็กตรอนที่อยู่ในออร์บิทัลเหล่านี้ : 1s, 3s, 3d, 2p, 3p พร้อมทั้งบอกจำนวนบัพเชิงรัศมีและจำนวนบัพเชิงมุมของออร์บิทัลดังกล่าว

**รอเบิร์ต เอส มัลลิเกน** เกิดในปี 1896 ได้รับปริญญาเอกทางเคมีฟิสิกัลจากมหาวิทยาลัยชิคาโกในปี 1921 และศึกษาต่อระดับหลังปริญญาเอกที่ชิคาโก ฮาร์วาร์ด และกอตติงเกน แม้ว่ามัลลิเกน ไม่เคยทำการทดลองในห้องปฏิบัติการด้วยตัวเอง แต่เขาเชื่อว่าเขาเป็นคนหนึ่งที่อยู่กึ่งกลางระหว่างนักทดลองและนักทฤษฎี มัลลิเกน ได้รับรางวัลโนเบลสาขาเคมีในปี 1966