

บทที่ 3

โครงสร้างอะตอม

โครงสร้างอะตอม (Atomic Structure)

600 ปีก่อนคริสตกาล นักปราชญ์ชาวกรีกชื่อ ธาลิส (Thales) ได้เสนอแนวความคิดว่า สสารทุกชนิดในจักรวาลประกอบไปด้วยน้ำในลักษณะต่างๆ ไม่ว่าจะเป็ความเข้มข้นหรืออัตราส่วนประกอบใด ๆ อีก 100 ปีต่อมา เอ็มพิโดลิส (Empedocles) ได้เสนอว่าสสารจะประกอบด้วยธาตุ 4 ชนิดคือ ดิน น้ำ ไฟและลม ต่อมา 400 ปีก่อนคริสตกาล ดีโมคริตัส (Democritus) ก็ได้เสนอว่าสสารประกอบด้วยของแข็งที่มีขนาดเล็กและไม่สามารถที่จะแบ่งแยกได้ ซึ่งให้ชื่อว่า อะตอม (มาจาก Atomos) จากนั้นทฤษฎีเกี่ยวกับธรรมชาติของสสารก็ไม่ได้มีการพัฒนาขึ้น จนกระทั่งศตวรรษที่ 17 และ 18 ซึ่งได้มีการนำการทดลองมาพิสูจน์สิ่งต่าง ๆ ในปี ค.ศ. 1661 โรเบิร์ต บอยล์ (Robert Boyle) ก็ได้เขียนหนังสือขึ้นเล่มหนึ่งคือ Sceptical Chemist และได้ให้คำจำกัดความของคำว่า "Element" ว่า เป็นสารที่ไม่สามารถจะแตกย่อยให้เป็นสารที่สามัญกว่านี้ อีก ดังนั้นในทัศนะดังกล่าว สารประกอบจึงประกอบด้วยธาตุ 2 ธาตุที่เข้ารวมตัวกันในอัตราส่วนต่าง ๆ เป็นสารที่ซับซ้อน ในศตวรรษที่ 18 ลาวัวซีเยร์ (Lavoisier) เป็นผู้บุกเบิกเคมียุคใหม่โดยชี้ให้เห็นถึงคุณค่าของการทดลองเชิงปริมาณและได้รวบรวมรายชื่อธาตุต่าง ๆ ที่มีอยู่ในสาร 31 สาร (โดยได้พิสูจน์ว่าเป็นธาตุที่บริสุทธิ์ถึง 26 ธาตุ อีก 5 สารเป็นออกไซด์ของโลหะ)

จากการสังเกตและศึกษาธรรมชาติของสารต่าง ๆ ของธาตุโดยอาศัยพื้นฐานของการทดลองเชิงปริมาณ วิชาเคมีก็ได้เจริญรุดหน้าไปอย่างรวดเร็ว โดยเริ่มจากการเสนอทฤษฎีอะตอมของจอห์น ดาลตัน (John Dalton) ดาลตันได้ศึกษาเกี่ยวกับองค์ประกอบของสารประกอบต่าง ๆ โดยอาศัยการทดลองและได้สรุปเป็นกฎทรงมวลของสสารและกฎสัดส่วนคงตัวของสสาร และได้สรุปตั้งเป็นทฤษฎีอะตอมขึ้นดังนี้คือ

- 1) สสารทุกชนิดประกอบด้วยส่วนที่เล็กที่สุดเรียกอะตอม
- 2) อะตอมไม่อาจทำให้เกิดขึ้น ทำลายย่อยให้เล็กลงหรือเปลี่ยนเป็นอะตอมอื่น

3) อะตอมของธาตุชนิดเดียวกัน ย่อมมีน้ำหนักเท่ากัน มีสมบัติเหมือนกัน แต่ขนาดลักษณะและน้ำหนักจะแตกต่างกับอะตอมของธาตุอื่น

4) สารประกอบเกิดจากการรวมตัวทางเคมีของธาตุในอัตราส่วนลงตัวน้อย ๆ

ทฤษฎีอะตอมของดาลตัน สามารถนำไปอธิบายผลการทดลองต่าง ๆ และยังเป็นพื้นฐานที่ทำให้มีการค้นพบกฎ ทฤษฎีใหม่ ๆ ในกาลต่อมา อย่างไรก็ตามเมื่อได้ค้นพบสิ่งใหม่ ๆ ทำให้ข้อ 1-3 ในทฤษฎีถูกลบล้างไป เช่น ข้อ 1 ค้นพบว่ายังมีส่วนประกอบของสารที่เล็กกว่าอะตอมลงไปอีก เช่น อิเล็กตรอน โปรตอนและนิวตรอน ข้อ 2 อะตอมอาจเปลี่ยนจากอะตอมของธาตุหนึ่งเป็นอะตอมของธาตุอื่นได้ หรือย่อยสลายให้เล็กลงได้ด้วยกระบวนการแตกตัวของอะตอม ส่วนข้อ 3 อะตอมของธาตุเดียวกันอาจมีน้ำหนักต่าง ๆ กันที่เรียกว่า ไอโซโทป เช่น ^{16}O ^{17}O และ ^{18}O

องค์ประกอบของอะตอม

3.1 การค้นพบอิเล็กตรอนและสมบัติของอิเล็กตรอน

ไมเคิล ฟาราเดย์ (Michael Faraday) (1791-1867) นักเคมีและฟิสิกส์ชาวอังกฤษได้ศึกษาการแยกสารด้วยไฟฟ้า และได้ตั้งกฎการแยกสารด้วยไฟฟ้า (Faraday's law of electrolysis) มีสาระดังนี้

1) ปริมาณธาตุที่ถูกแยกออกมาจะเป็นปริมาณโดยตรงกับปริมาณไฟฟ้าที่ผ่านไป สารละลาย

2) ปริมาณไฟฟ้าจำนวนเดียวกันหรือเท่ากัน เมื่อผ่านในสารละลายหลายชนิด น้ำหนักของธาตุต่าง ๆ ที่แยกออกมาจะเป็นปริมาณโดยตรงกับน้ำหนักสมมูลย์ของธาตุนั้น ๆ

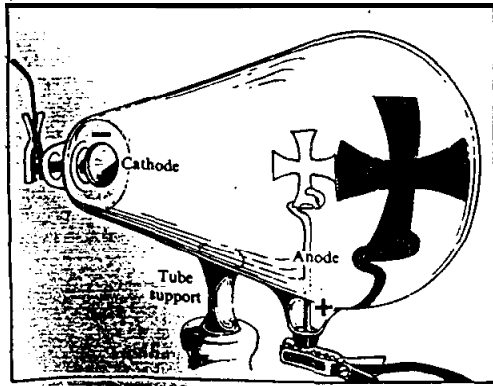
เป็นที่น่าสังเกตว่ากฎของฟาราเดย์คล้ายคลึงกับกฎของการรวมตัวของธาตุ ซึ่งเป็น การสนับสนุนทฤษฎีอะตอมของดาลตัน ดังนั้นกฎของฟาราเดย์ น่าจะอนุมานได้ว่าไฟฟ้าประกอบด้วยอนุภาคไฟฟ้าเช่นกันเหมือนกับสารประกอบ ประกอบด้วยอนุภาคเล็ก ๆ ที่เรียกว่า อะตอม

ต่อมาปี ค.ศ. 1891 จอห์นสโตน สโตนนี่ (Johnstone Stoney) ได้ศึกษางานของฟาราเดย์ และได้สรุปว่า ไฟฟ้าประกอบด้วยอนุภาคทางไฟฟ้าและให้ชื่อว่า อิเล็กตรอน ซึ่งเป็นอนุภาคเล็ก ๆ ในอะตอม

สมบัติของอิเล็กตรอนที่เป็นทั้งแสงและอนุภาค

การทดลองยืนยันว่าอิเล็กตรอนมีสมบัติเป็นแสงและอนุภาคนั้นใช้อุปกรณ์คือ

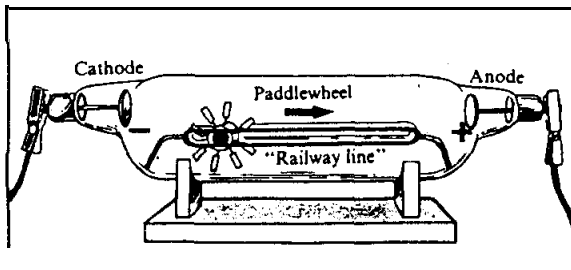
1. สมบัติเป็นแสง



รูป 3.1 รั้งสีคะโทดมีสมบัติเป็นแสง

หลอดรั้งสีคะโทด บรรจุแก๊สความดันต่ำ 0.1 มม.ปรอท ต่อความต่างศักย์ 10^4 โวลต์ พบว่ามีลำแสงพุ่งออกมาจากขั้วคะโทด เรียกว่ารั้งสีคะโทด (Cathod ray) พบว่ารั้งสีคะโทดเดินทางเป็นเส้นตรงและเป็นแสงคือมีเงาเกิดขึ้น

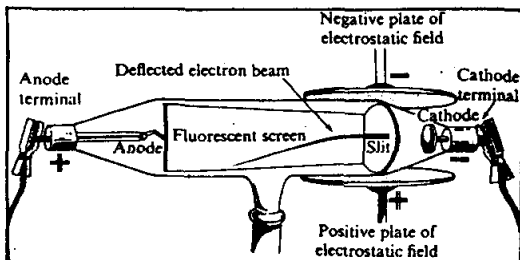
2. สมบัติเป็นอนุภาค



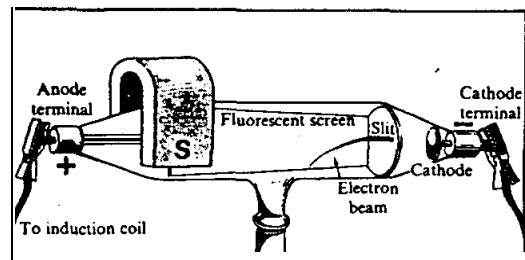
รูป 3.2 รั้งสีคะโทดมีสมบัติเป็นอนุภาค

พบว่ารั้งสีคะโทดประกอบด้วยอนุภาคที่มีมวล เป็นผลทำให้ใบพัดหมุนและกลิ้งไปตามราง

3. ลำแสง (รั้งสีคะโทด) เบี่ยงเบนได้ในสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็กแสดงว่าลำแสงเป็นประจุลบ

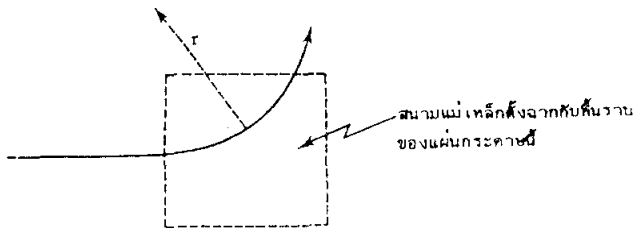


รูป 3.3 ก. เบี่ยงเบนในสนามไฟฟ้า



รูป 3.3 ข. เบี่ยงเบนในสนามแม่เหล็ก

ในปี ค.ศ. 1897 เจ เจ ทอมสัน (J.J Thomson) ได้ศึกษาสมบัติของรังสีแคโทดและได้แสดงให้เห็นว่า รังสีแคโทดเป็นกลุ่มอิเล็กตรอนซึ่งเคลื่อนที่ด้วยความเร็วและมีพลังงานสูง เป็นเส้นตรง แต่ถ้าอยู่ในสนามไฟฟ้า รังสีจะหักเหไปทางขั้วบวก และถ้าอยู่ในสนามแม่เหล็ก รังสีจะหักเหในทิศทางที่ตั้งฉากกับสนามแม่เหล็กนั้น ๆ จากสมบัติการหักเหของรังสีแคโทดในสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็ก ทอมสันได้ทดลองหาอัตราส่วนประจุของอิเล็กตรอนต่อมวลของอิเล็กตรอน (e/m ratio) ซึ่งมีค่าเท่ากับ 1.76×10^{11} C/kg



รูปที่ 3.4 เส้นทางของอิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็ก

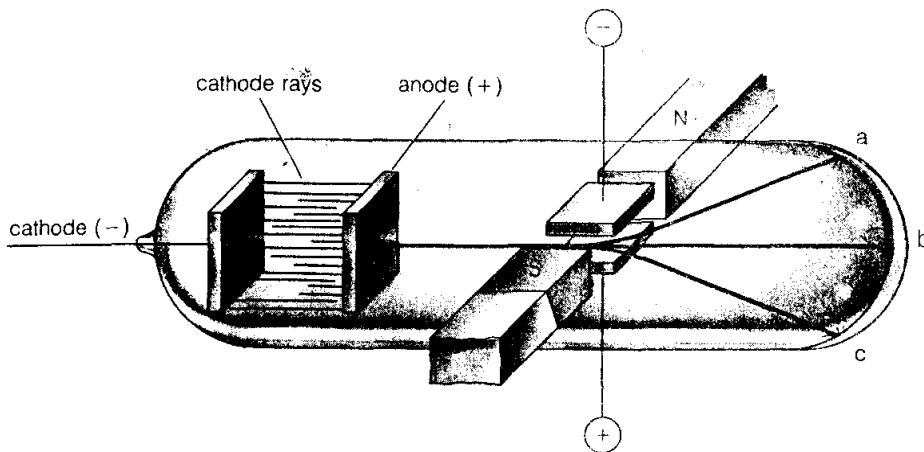
การที่อิเล็กตรอนซึ่งเป็นอนุภาคประจุลบ e มีมวล m มีความเร็ว v เคลื่อนที่ในสนามแม่เหล็กที่ตั้งฉากกับพื้นราบนี้ (แผ่นกระดาษ) จะเกิดการหักเหเป็นรัศมี r

r หาได้จากความสัมพันธ์

$$r = \frac{mv}{He} \quad (3.1)$$

H เป็นความเข้มของสนามแม่เหล็ก สมการ (3.1) จัดใหม่ได้ $e/mv = \frac{1}{Hr}$ (3.2)

ในการหาค่า e/m จำเป็นจะต้องหาค่าของอัตราความเร็วของอิเล็กตรอน v ในการนี้ ทอมสันได้จัดเครื่องมือโดยใช้หลอดรังสีแคโทด ซึ่งมีสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้ที่ตั้งฉากซึ่งกันและกัน และสามารถที่จะทำให้สนามทั้งสองนี้มีได้พร้อม ๆ กัน (ดังรูปที่ 3.5)



รูป 3.5 การทดลองของ เจ เจ ทอมสัน โดยให้รังสีแคโทดเบี่ยงเบน (a) ในสนามแม่เหล็ก (b) ในสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้าที่สมดุลกัน (c) ในสนามไฟฟ้า

ในหลอดคะโทด ถ้าหากไม่มีสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้า อิเล็กตรอนจากขั้วคะโทด จะเคลื่อนที่เป็นเส้นตรงผ่านรูเล็ก ๆ ของอะโนดตรงไปยังจุด B ในกรณีที่อยู่ในสนามไฟฟ้าเพียงอย่างเดียว เส้นทางของอิเล็กตรอนจะหักเหไปทิศทางที่มีแผ่นโลหะบวกไปที่จุด C แรงที่ทำให้มีการหักเหเป็นสัดส่วนโดยตรงกับประจุอิเล็กตรอน

$$F_E = Ee \quad (3.3)$$

เมื่อ E เป็นความเข้มของสนามไฟฟ้า และ F_E เป็นแรงที่เกิดขึ้นในสนามไฟฟ้า ในกรณีที่อยู่ในสนามแม่เหล็กแต่อย่างเดียว อิเล็กตรอนจะหักเหไปยังจุด A ซึ่งแรงที่ทำให้เกิดการหักเหนี้เป็นสัดส่วนโดยตรงกับประจุ (e) และความเร็ว (v) ของอิเล็กตรอน

$$F_H = Hev \quad (3.4)$$

เมื่อ H เป็นความเข้มของสนามแม่เหล็ก

ขั้นต่อมา ให้อิเล็กตรอนอยู่ในทั้งสองสนามพร้อม ๆ กัน และจัดปรับทั้งสองสนาม โดยให้อิเล็กตรอนเดินทางโดยไม่มีการหักเหคือที่จุด B เมื่อเป็นเช่นนี้ แรงที่ทำกับอิเล็กตรอนในสนามทั้งสองเท่ากันก็จะได้

$$Hev = Ee$$

$$v = E/H$$

แทนค่า v ลงในสมการ (3.2) ก็จะได้

$$e/m = \frac{E}{H^2 r}$$

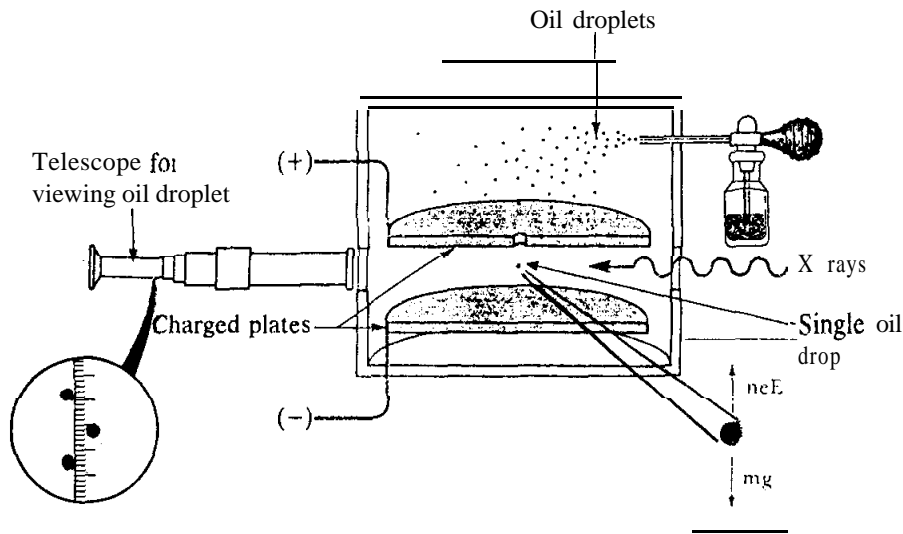
สำหรับค่านี้หาได้ $e/m = 1.759 \times 10^{11} \text{ C/kg}$

เมื่อทราบค่า e/m ค่า m ของอิเล็กตรอนอาจคำนวณหาได้

$$m = e/e/m = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C} / 1.759 \times 10^{11} \text{ C/kg}$$

$$= 9.118 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

ในปี ค.ศ. 1909 อาร์เอ มิลลิแกน (R.A. Millikan) ได้ทำการทดลองหาค่าประจุของอิเล็กตรอนซึ่งหาประจุอิเล็กตรอนจากหยดน้ำมัน (เรียกการทดลองนี้ว่า Millikan's oil drop Experiment) ดังรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 การทดลองหาประจุอิเล็กตรอนของมิลลิแกน

เครื่องมือประกอบด้วยอุปกรณ์การฉีดน้ำมันให้เป็นละอองเล็ก ๆ ซึ่งอยู่ข้างบนแผ่นโลหะความต่างศักย์ 2 แผ่น ที่สามารถปรับค่าความต่างศักย์ได้ แผ่นโลหะแผ่นบนมีรูให้ละอองน้ำมันผ่านลงไปได้ ซึ่งสามารถสังเกตเห็นได้โดยใช้กล้องจุลทรรศน์ และแสงที่ฉาย (จากตรงไปด้านหลัง) มาที่หยดน้ำมัน ทางขวามีรังสีเอกซ์ (X-rays) เพื่อทำให้อากาศที่อยู่ข้างในเกิดเป็นไอออน (ซึ่งอาจเป็นหนึ่งหรือหลาย ๆ ไอออน) ไอออนดังกล่าวจะไปจับที่หยดน้ำมัน ในขณะที่ยังไม่มีสนามไฟฟ้า หยดน้ำมันจะหล่นผ่านรูลงมาในอัตราเร็วที่ยังไม่คงที่ เนื่องจากมีอากาศต้านทานไว้ จนในที่สุดความต้านทานของอากาศจะรังการเร่งของการดึงดูดจากแรงโน้มถ่วงของโลก ทำให้มีอัตราเร็วคงที่ (v) ที่เรียกว่าอัตราเร็วบั้นปลาย (terminal velocity) ความเร็วนี้วัดได้โดยดูจากกล้องจุลทรรศน์ ที่มีขีดบอกไว้ และคำนวณได้ตามกฎของสโตค (Stoke's law)

$$v = \frac{mg}{6\pi\eta r}$$

เมื่อ m เป็นมวลของหยดน้ำมัน, r เป็นรัศมีของหยดน้ำมัน, η เป็นความหนืด (viscosity) ของอากาศ และ g เป็นค่าคงที่แนวโน้มถ่วง ความหนาแน่น d ของหยดน้ำมันกับมวลและรัศมีมีความสัมพันธ์กันดังสมการ

$$d = \frac{m}{\frac{4}{3}\pi r^3}$$

ดังนั้นสำหรับหยดน้ำมันใด ๆ ค่า m และ r อาจหาได้จากความเร็วบั้นปลาย (v) และความหนาแน่น (d) ของหยดน้ำมันจากสมการทั้งสอง จากการทดลองถ้าจัดปรับความต่างศักย์

ระหว่างแผ่นโลหะทั้งสอง (E) จนกระทั่งหยดน้ำมันลอยนิ่งไม่มีการเคลื่อนที่ แรงไฟฟ้าที่กระทำต่อหยดน้ำมันก็จะเท่ากับแรงดึงดูดของโลก เนื่องจากหยดน้ำมันซึ่งมีประจุลบจะเคลื่อนที่ไปหาแผ่นโลหะขั้วบวกข้างบน และแรงดึงดูดของโลกจะดึงหยดน้ำมันลงข้างล่าง ถ้าหยดน้ำมันมีประจุเป็น q ก็จะได้

$$Eq = mg$$

$$q = mg/E$$

จากการทดลองของมิลลิแกน พบว่า q เป็นจำนวนเลขพหุคูณของประจุ e

$$q = ne$$

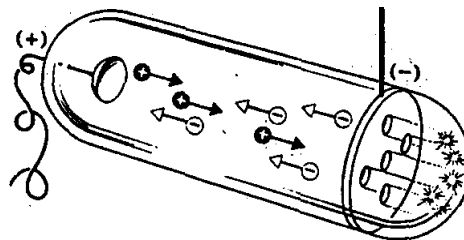
เช่น $q = 2 \times 1.6 \times 10^{-19} \text{C}$, $q = 4 \times 1.6 \times 10^{-19} \text{C}$, $q = 5 \times 1.6 \times 10^{-19} \text{C}$ เป็นต้น

มิลลิแกนได้สรุปว่าตัวเลข $1.6 \times 10^{-19} \text{C}$ เป็นค่าประจุของอิเล็กตรอนหรือเท่ากับ $4.803 \times 10^{-10} \text{esu}$

3.2 การค้นพบโปรตอน

เมื่ออะตอมประกอบด้วยอิเล็กตรอนซึ่งเป็นอนุภาคประจุลบ ดังนั้นจะต้องมีอนุภาคประจุบวก เป็นองค์ประกอบของอะตอมด้วย และมีขนาดประจุเท่ากับประจุของอิเล็กตรอนเพื่อให้อะตอมดำรงสภาพความเป็นกลาง

ในปี ค.ศ. 1886 ยูจีน โกลด์สไตน์ (Eugene Goldstein) ได้ทำการทดลองศึกษาโดยใช้หลอดรังสีแคโทดที่ดัดแปลงให้ขั้วแคโทดอยู่เกือบกลางหลอดและตัวแคโทดมีรูหรือร่อง (canal) จำนวนหนึ่ง (ดังรูปที่ 3.7)



รูปที่ 3.7 การเกิดรังสีบวก

เมื่อผ่านกระแสไฟฟ้าไปยังขั้วโลหะทั้งสอง อิเล็กตรอนจากแคโทดจะวิ่งไปยังอะโนด ในขณะที่เดียวกันก็จะปะทะกับอิเล็กตรอนในโมเลกุลของแก๊สที่บรรจุอยู่ภายในหลอด ทำให้หลุดออก และโมเลกุลของแก๊สจะกลายเป็นไอออนประจุบวกและเคลื่อนที่ไปยังแคโทดและไหลผ่านรูของแคโทด เป็น

สาย ๆ เรียก canal rays หรือรังสีอะโนด หรือรังสีบวก (positive rays) ซึ่งสามารถตรวจสอบได้โดยฉากเรืองแสงที่ปลายหลอด รังสีบวกนี้มีอัตราส่วนประจุต่อมวลไอออน (e/m) ไม่คงที่ ทั้งนี้ขึ้นกับชนิดของแก๊สที่บรรจุในหลอด ในกรณีที่บรรจุด้วยแก๊สไฮโดรเจน อัตราส่วน e/m จะมีค่าสูงสุด เนื่องจากไฮโดรเจนเป็นธาตุที่เบาที่สุด มวลของไอออนไฮโดรเจน (m) จึงมีค่าน้อยที่สุด อนุภาคจากอะตอมของไฮโดรเจนนี้หาค่ามวลได้ 1.673×10^{-24} กรัม (1.0072766 amu) หรือหนักเป็น 1830 เท่าของอิเล็กตรอน มีขนาดประจุเท่ากับอิเล็กตรอนแต่เป็นเครื่องหมายบวก อนุภาคนี้เรียกว่าโปรตอน

3.3 การค้นพบนิวตรอน

การศึกษาค้นคว้าเกี่ยวกับอะตอมยังดำเนินต่อไป เพื่อค้นหาอนุภาคอื่น ๆ นอกจากโปรตอนและอิเล็กตรอน จากการศึกษาหามวลของอะตอมโดยใช้เครื่อง mass spectrograph พบว่านอกจากอะตอมของไฮโดรเจนแล้ว มวลของอะตอมอื่นที่หาได้จากเครื่องมือนี้ มีค่ามากกว่ามวลที่ได้จากผลรวมของน้ำหนักของโปรตอนและอิเล็กตรอนที่ประกอบกันเป็นอะตอมนั้นเสมอ ตัวอย่างเช่น นิวเคลียสของโซเดียม (Na) มีเลขอะตอมมิก (atomic number) (Z) = 11 มีน้ำหนักอะตอม = 23 ดังนั้นถ้าต้องการให้น้ำหนัก = 23 จะต้องมีจำนวนโปรตอนถึง 23 ตัว และประจุน้ำหนักจะเป็น +23 ของประจุอิเล็กตรอน (และมีอิเล็กตรอน 23 ตัวด้วย) ประจุนี้จะมากกว่าถึง +12 ปัญหานี้มีผลกระทบถึงเรื่องน้ำหนักอะตอมของธาตุต่าง ๆ ตลอดจนถึงเรื่องการจัดตารางธาตุ ซึ่งสมัยนั้นมีการจัดตารางธาตุเรียงตามน้ำหนักของอะตอม ต่อปัญหาดังกล่าวอีอาร์ รัทเธอร์ฟอร์ด (E.R. Rutherford) ได้เสนอว่าอะตอมนอกจากประกอบด้วยโปรตอนและอิเล็กตรอนแล้ว ยังมีอนุภาคอีกชนิดหนึ่งซึ่งไม่มีประจุอยู่ในอะตอมด้วย จนกระทั่งในปี ค.ศ. 1932 เจมส์ แชดวิก (James Chadwick) ก็จะได้ค้นพบอนุภาคดังกล่าวและให้ชื่อว่า นิวตรอน (ภาษาละติน แปลว่าเป็นกลาง) จากปฏิกิริยานิวเคลียร์



และได้คำนวณหามวลของนิวตรอนจากปฏิกิริยาพบว่ามีความมากกว่ามวลของโปรตอนเล็กน้อย คือมวลของนิวตรอนหนัก 1.675×10^{-24} กรัม (1.008665 amu) มวลของโปรตอนหนัก 1.673×10^{-24} กรัม

ปัจจุบันเป็นที่ทราบกันแล้วว่า อะตอมประกอบไปด้วยอนุภาคเล็ก ๆ ไม่น้อยกว่า 30 ชนิด บางอนุภาคเมื่อแยกออกจากอะตอมจะไม่เสถียร อนุภาคบางชนิดมีมวลน้อยมากต้องเทียบเป็นพลังงาน ($1\text{amu} \approx 931\text{ MeV}$) เช่น พวก Quarks และพวก Leptons ดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 อนุภาคที่มีขนาดเล็กมาก พวก Quarks และ Leptons

Quarks				Leptons			
ชื่อ	สัญลักษณ์	มวลขณะนิ่ง (MeV)	ประจุ	ชื่อ	สัญลักษณ์	มวลขณะนิ่ง (MeV)	ประจุ
Up	μ	-5	+2/3	Electron neutrino	ν_e	-0	0
Down	d	-10	-1/3	Electron	e^-	0.511	-1
Charm	C	1500	+2/3	Muon neutrino	ν_μ	<0.27	0
Strange	s	-200	-1/3	Muon	μ	105.7	-1
Top	t	~100,000	+2/3	Tau neutrino	ν_τ	<35	0
Botton	b	-5000	-1/3	Tau	t^-	1784	-1

อย่างไรก็ตามอนุภาคที่สำคัญและถือว่าเป็นอนุภาคพื้นฐานของอะตอมได้แก่ อิเล็กตรอน โปรตอน และนิวตรอน ซึ่งมีสมบัติตามตารางที่ 3.2 อนุภาคทั้งสามสามารถใช้อธิบายพฤติกรรมต่าง ๆ ทางเคมีที่เกิดขึ้นได้

ตารางที่ 3.2 อนุภาคพื้นฐานของอะตอม

อนุภาค	น้ำหนัก (กรัม)	หน่วย amu	ประจุ
อิเล็กตรอน	9.1096×10^{-28}	0.00054859	-1
โปรตอน	1.6726×10^{-24}	1.007277	+1
นิวตรอน	1.6749×10^{-24}	1.008665	0

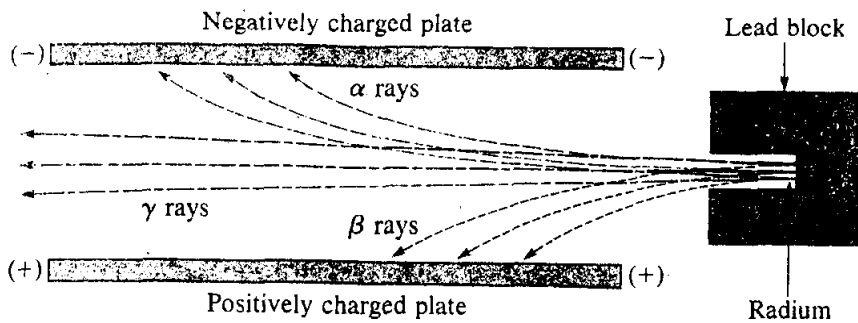
3.4 การค้นพบรังสีเอกซ์และกัมมันตภาพรังสี

ในปี ค.ศ. 1895 นักฟิสิกส์ชาวเยอรมันชื่อ วิลเฮล์ม คอนราด เรินต์เกน (Wilhelm Conrad Roentgen) (1845-1923) ได้ค้นพบคุณสมบัติพิเศษอันหนึ่งของรังสีชนิดใหม่ที่เกิดขึ้นในหลอดรังสีแคโทดที่เป็นสุญญากาศ รังสีดังกล่าวสามารถทำให้กระดาษที่เคลือบด้วยสารเคมีบางชนิดเกิดเรืองแสงได้ นอกจากนี้ยังสามารถทะลุทะลวงผ่านผนังห้องไปอีกห้องหนึ่งและทำให้กระดาษเรืองแสงได้อีก เรินต์เกนให้ชื่อรังสีนั้นว่ารังสีเอกซ์ (X-rays) จากการค้นพบสิ่งใหม่ ๆ เหล่านี้ได้ดึงดูดให้นักวิทยาศาสตร์มาสนใจศึกษาวิจัยการเรืองแสงของสารต่าง ๆ ในปี ค.ศ. 1896 อังรี เบคเคอเรล (Henri Becquerel) (1852-1908) ได้ศึกษาการเรืองแสงของสารโปแทสเซียม

ยูเรเนียม ซัลเฟต โดยนำสารนี้ไปอบแดดเพื่อดูดกลืนพลังงานจากแสงแดด แล้วให้ปลดปล่อยพลังงานกลับออกมาจากสาร ซึ่งคาดว่าจะเป็รังสีเอกซ์ที่จะไปมีผลกับฟิล์ม ทำให้ฟิล์มที่ล้างออกมา มีรอยสีดำ ณ ตำแหน่งที่สารวางทับบนฟิล์ม เบคเคอเรล ยังได้ค้นพบจากการทดลองอีกว่า ถึงแม้สารดังกล่าวไม่ถูกแสงแดด หรืออยู่ในห้องที่มืดก็ให้ผลการทดลองเหมือนกับการทดลองครั้งแรกทุกประการ ดังนั้นรังสีที่เปล่งออกมาจากสารเกลือแร่ นั้นจึงไม่ใช่รังสีเอกซ์ แต่เป็นรังสีชนิดใหม่ซึ่งให้ชื่อว่ากัมมันตภาพรังสี (radioactivity) และธาตุที่ให้รังสีนี้ออกมาเรียกธาตุกัมมันตรังสี (radioactive elements)

ในปีเดียวกันนี้ นักเคมีชาวโปแลนด์ชื่อ มารี คูรี (Marie Curie) (1876-1934) และสามีชื่อ ปีแอร์ (Pierre) ได้ทำการทดลองแยกธาตุกัมมันตรังสีออกจากแร่ Pitchblende ทำให้ได้ค้นพบธาตุใหม่ 2 ธาตุ คือ Polonium (Po) ซึ่งตั้งเป็นเกียรติแก่คูรี ซึ่งเป็นชาวโปแลนด์ และ Radium (Ra, มาจากคำว่า Radiation) นอกจากนั้นยังค้นพบว่าธาตุ Thorium เป็นธาตุกัมมันตรังสีอีกด้วย จากผลงานที่เป็นผู้บุกเบิกค้นคว้าวิจัยเกี่ยวกับสารกัมมันตรังสี ดังนั้นในปี ค.ศ. 1903 ปีแอร์และคูรี ได้รับรางวัลโนเบลในสาขาฟิสิกส์ร่วมกับเบคเคอเรล ต่อมาปี 1911 คูรี ก็ได้รับรางวัลโนเบลอีกครั้งในสาขาเคมี

กัมมันตภาพรังสีที่เปล่งออกมาจากธาตุยูเรเนียม เมื่อผ่านเข้าไปในสนามแม่เหล็ก พบว่าสามารถจำแนกกัมมันตรังสีได้ 3 ชนิด ซึ่ง รัทเทอร์ฟอร์ดได้ตั้งชื่อรังสีทั้งสามชนิดนั้นว่าอนุภาคอัลฟา, อนุภาคเบต้า และรังสีแกมมา ซึ่งมาจากอักษรกรีก 3 ตัวแรก คือ α , β และ γ (ดังรูปที่ 3.8)



รูปที่ 3.8 การเบี่ยงเบนของรังสีอัลฟา (α), เบต้า (β) และแกมมา (γ) ในสนามไฟฟ้า

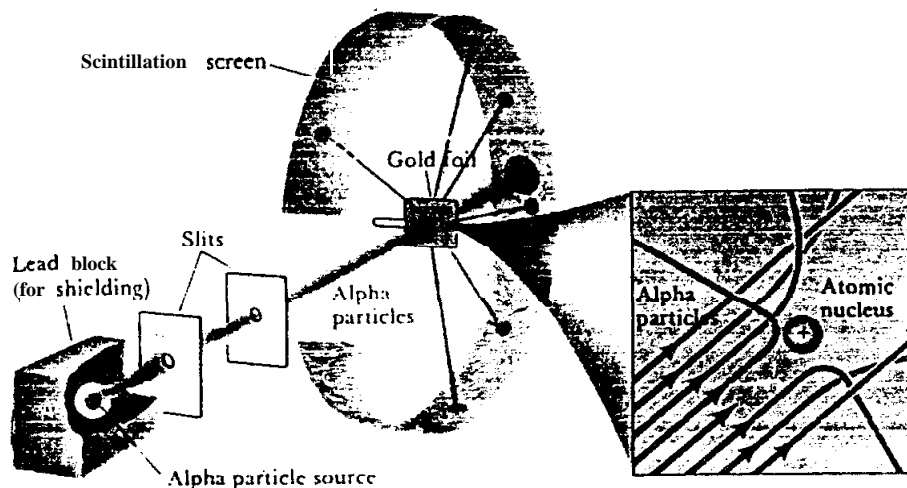
อนุภาคอัลฟา (α) เป็นอนุภาคที่มีสองโปรตอนและสองนิวตรอน มีประจุ +2 และมีมวลประมาณ 4 เท่าของมวลโปรตอน ส่วนอนุภาคเบต้า (β) เป็นอิเล็กตรอนที่มีประจุ -1 รังสีแกมมา (γ) เป็นแสงที่ไม่มีประจุ คล้ายคลึงกับรังสีเอกซ์ มีความเร็วในสุญญากาศเท่ากับความเร็วของแสง สารกัมมันตรังสีบางชนิดสามารถเปล่งอนุภาคหรือรังสีเฉพาะชนิดใดชนิดหนึ่งออกมาเพียงชนิดเดียว เช่น อนุภาคอัลฟาล้วน ๆ หรืออนุภาคเบต้าเพียงอย่างเดียว หรือเฉพาะรังสีแกมมาอย่างเดียว

จากการค้นพบสารกัมมันตรังสีได้ก่อให้เกิดประโยชน์ที่สำคัญอันหนึ่งคือใช้ทำอุปกรณ์เครื่องมือที่เรียกว่า particle gun โดยอนุภาคที่เปล่งออกจากจุดกำเนิดรังสีจะถูกบังคับให้ออกมาในลักษณะเป็นลำหรือกระแสของอนุภาคเพื่อยิงไปยังเป้าหมาย ดังที่รัทเทอร์ฟอร์ดใช้ particle gun นี้ทดสอบรูปแบบจำลองอะตอมของทอมสัน

3.5 แบบจำลองของอะตอม (Atomic models)

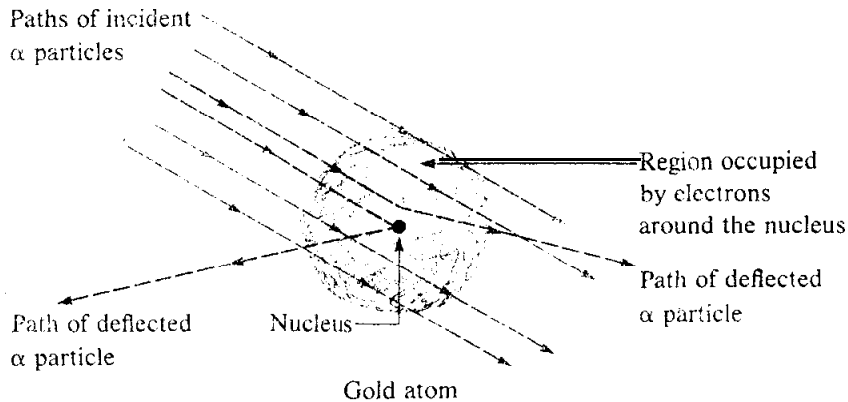
จากผลการทดลองต่าง ๆ เมื่อทราบว่าอะตอมประกอบด้วย อนุภาคที่มีประจุบวกคือ โปรตอนและอนุภาคที่มีประจุลบอิเล็กตรอนแล้ว นักวิทยาศาสตร์ก็ได้มีการเสนอรูปแบบจำลองของอะตอม และได้คำนวณ (อย่างประมาณ) หาค่าขนาดของอะตอมซึ่งจะมีรัศมี 10^{-8} ซม. [จากค่าปริมาตรโมล (ซม.³ / โมล)หารด้วยเลขอวกาโตร (6.02×10^{23}) จะได้ปริมาตรอะตอม = 10^{-24} ซม.³] เจ เจ ทอมสันได้เสนอแบบจำลองสำหรับอะตอมขึ้นว่า อะตอมเป็นทรงกลมมีรัศมีเท่ากับ 10^{-8} ซม. ประกอบด้วยอนุภาคประจุบวก (โปรตอน) และอิเล็กตรอนคละปนกันอยู่โดยอนุภาคทั้งสองกระจายกันอยู่ทั่วทั้งทรงกลม อย่างไรก็ตามแบบจำลองอะตอมของทอมสันต้องล้มเลิกไปจากการทดลองของรัทเทอร์ฟอร์ด

ในปี ค.ศ. 1911 รัทเทอร์ฟอร์ด ได้ทำการทดลองโดยการยิงอนุภาคอัลฟาไปยังแผ่นโลหะบาง ๆ เป็นต้นว่าแผ่นโลหะทองคำ (หนา 0.0004 มม.) ทองแดงและอลูมิเนียม และจากการศึกษาจากเรืองแสงที่ฉาบด้วยสาร ZnS ที่อยู่ด้านหลังของแผ่นทองคำ พบว่าอนุภาคอัลฟาส่วนใหญ่ (ประมาณ 99.9%) สามารถทะลุผ่านแผ่นทองคำไปได้ มีเพียงส่วนน้อยที่หักเหไปจากทิศทางเดิม และบางส่วนจะสะท้อนกลับ (ดังรูปที่ 3.9)



รูปที่ 3.9 การทดลองแสดงถึงการกระจายของอนุภาคอัลฟา

การทดลองของรัทเธอร์ฟอร์ดได้ชี้ให้เห็นว่า ถ้าหากรูปแบบจำลองอะตอมของทอมสัน ถูกต้องแล้ว อนุภาคอัลฟาซึ่งมีพลังงานสูงก็ควรจะผ่านแผ่นโลหะ (ซึ่งมีอนุภาคประจุบวกและประจุลบผสมเป็นเนื้อเดียวกัน) ได้ทั้งหมดโดยไม่มีการหักเหและสะท้อนกลับ การหักเหและสะท้อนกลับของอนุภาคอัลฟาน่าจะเนื่องมาจากการชนหรือถูกผลักจากมวลที่เป็นกลุ่มก้อนที่มีความหนาแน่นมากมีขนาดเล็กและมีประจุบวก สำหรับอนุภาคอัลฟาส่วนใหญ่ที่ผ่านทะลุแผ่นโลหะ บางๆ ไปได้นั้นก็เพราะวิ่งผ่านส่วนว่างเปล่าและส่วนที่คลุมด้วยอนุภาคที่มีประจุลบ ดังรูปที่ 3.10



รูปที่ 3.10 แสดงการหักเหของอนุภาคอัลฟาที่มีต่อนิวเคลียส

ผลการทดลองนี้รัทเธอร์ฟอร์ดได้ให้รูปแบบจำลองอะตอมอีกแบบหนึ่งเรียกว่า แบบจำลองอะตอมของรัทเธอร์ฟอร์ด (Rutherford's model of atom) ซึ่งสรุปสาระได้ดังนี้

1. มวลของอะตอมเกือบทั้งหมดอยู่แกนกลางอะตอมที่เรียกว่านิวเคลียส
 2. นิวเคลียสมีประจุบวกและมีจำนวนเท่ากับจำนวนประจุของอิเล็กตรอน
 3. อิเล็กตรอนล้อมรอบนิวเคลียสมีระยะห่างระยะหนึ่งและมีจำนวนเท่ากับโปรตอน
- นอกจากนี้รัทเธอร์ฟอร์ดยังได้คำนวณหาจำนวนประจุบวกทั้งหมดที่นิวเคลียส

(atomic No.) ของทองคำได้ = 100 ± 20 (Atomic No. ของ Au = 79) และหาขนาดของนิวเคลียสได้ ซึ่งมีรัศมี 10^{-13} ซม. (ขนาดของอะตอม = 10^{-8} ซม.) คือขนาดเล็กเป็น $\frac{1}{10000}$ เท่าของอะตอม เพื่อให้เห็นภาพการเปรียบเทียบชัดเจนขึ้น ถ้าหากอะตอมมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 1 กิโลเมตร นิวเคลียสจะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเพียง 2 เซนติเมตรเท่านั้นเอง ส่วนที่ครอบคลุมใน 1 กิโลเมตรนั้นเป็นที่อยู่ของอิเล็กตรอนกระจายกันทั่วไป

ถึงแม้ว่ารัทเธอร์ฟอร์ดได้เสนอแบบจำลองอะตอมดังกล่าวมาแล้ว แต่แบบจำลองอะตอมนี้ ก็มีข้อที่น่าสงสัยขบคิดอยู่ 2 ประการ คือ

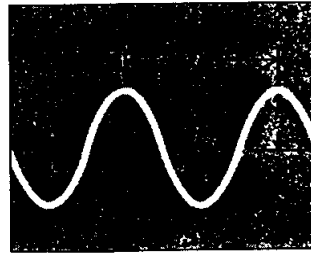
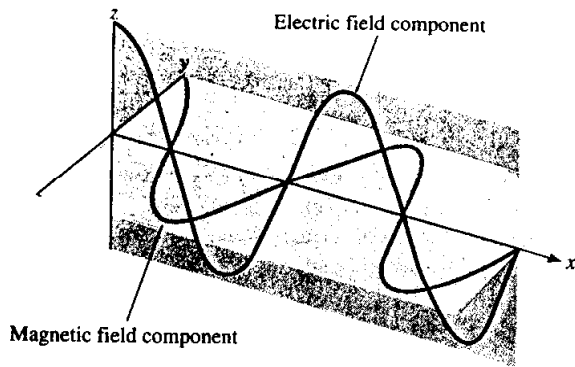
ประการแรก อนุภาคประจุบวก (โปรตอน) ภายในนิวเคลียสอยู่ด้วยกันได้อย่างไร ทั้งที่มีประจุเหมือนน่าจะเกิดการผลักกันทำให้ไม่เสถียร สำหรับปัญหานี้ได้คำอธิบายว่า การที่อนุภาคดำรงอยู่ในนิวเคลียสได้นั้น เนื่องจากมีแรงชนิดหนึ่งคือ แรงนิวเคลียร์ (nuclear force) ซึ่งเป็นแรงดึงดูดระหว่างโปรตอน-โปรตอน (p-p), โปรตอน-นิวตรอน (p-n) และนิวตรอน-นิวตรอน (n-n) แรงนิวเคลียร์นี้ไม่ขึ้นกับประจุ และเป็นแรงที่แข็งแกร่งกว่าแรงที่เกิดจากประจุ เช่น coulomb force และ gravity force มาก จึงเป็นเหตุให้อนุภาค-โปรตอนและนิวตรอน อยู่ในนิวเคลียสอย่างมีเสถียรภาพ

ประการที่สอง การที่อิเล็กตรอนซึ่งมีประจุลบล้อมรอบนิวเคลียส (ซึ่งมีประจุบวก) อยู่ได้อย่างไรโดยไม่ถูกดึงดูดเข้ามาในนิวเคลียสนั้น รัทเธอร์ฟอร์ดได้ให้เหตุผลว่า อิเล็กตรอนที่ล้อมรอบนิวเคลียสนั้นเคลื่อนที่รอบนิวเคลียสด้วยความเร็วสูง ทำให้มีแรงเหวี่ยง (แรงหนีศูนย์กลาง) หักล้างกับแรงดึงดูดจากนิวเคลียสจึงทำให้อนุภาคทั้งสองที่มีประจุต่างกันอยู่ด้วยกันได้ อย่างไรก็ตามแนวความคิดดังกล่าวเกิดไปขัดแย้งกับทฤษฎีของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (Classical Electrodynamics) ที่ว่าเมื่ออนุภาคที่มีประจุเช่นอิเล็กตรอนเคลื่อนที่เป็นวงกลม จะปลดปล่อยพลังงานชนิดที่เป็นแสงออกมา ทำให้อิเล็กตรอนสูญเสียพลังงานไปเรื่อยๆ และจะเข้าใกล้นิวเคลียสทุกขณะจนในที่สุดก็จะลงไปอยู่ในนิวเคลียสและโครงสร้างอะตอมก็จะถูกยุบลงไป ลักษณะการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนแบบนี้ พลังงานของอิเล็กตรอนที่ปลดปล่อยออกมาจะเป็นไปแบบต่อเนื่องที่เรียกว่า Continuous spectrum

J.J. Balmer ได้ทำการทดลองและศึกษาแถบพลังงาน (spectrum) ของอะตอมไฮโดรเจน พบว่าเป็นแบบ line spectrum ซึ่งจะเห็นว่าขัดแย้งกัน ดังนั้นทฤษฎีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า จึงไม่สามารถที่จะใช้อธิบายได้ จึงต้องหาทฤษฎีอื่น ๆ ที่ดีกว่ามาอธิบายนั่นคือ ทฤษฎีควอนตัมของแสงหรือทฤษฎีโฟตอนของแสง

3.6 คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic radiation)

เพื่อที่จะให้เข้าใจในทฤษฎีควอนตัมของแสง เราจำเป็นต้องรู้เรื่องสมบัติบางประการของแสง แสงเป็นพลังงานซึ่งมีสมบัติเกี่ยวข้องกับการเคลื่อนที่ของคลื่นแสงจัดเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าชนิดหนึ่ง เมื่อแสงเคลื่อนที่จะเกิดทั้งสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้าเคลื่อนที่ในระยะทางที่ตั้งฉากกันดังรูปที่ 3.11



รูปที่ 3.11 (ก) ลักษณะของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (ข) คุณสมบัติของคลื่น ความยาวคลื่น (λ) และความสูงของคลื่น (a)

ถ้าคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าเคลื่อนที่ไปตามแนวแกน X สนามไฟฟ้าจะเคลื่อนที่อยู่ในระนาบ XZ ในขณะที่สนามแม่เหล็กจะเคลื่อนที่ในระนาบซึ่งตั้งฉากกับ XZ คือ ระนาบ XY

คลื่นมีลักษณะการเคลื่อนที่แบบซ้ำ ๆ กัน (รูปที่ 3.11 ข) ความเร็วของคลื่นขึ้นกับชนิดของคลื่นและธรรมชาติของสารตัวกลางที่คลื่นเคลื่อนที่ไป เช่น น้ำ อากาศ สุญญากาศ ในการบรรยายคุณลักษณะของคลื่นมักเกี่ยวข้องกับเทอมต่าง ๆ ดังนี้

1. ความยาวคลื่น (wave length, λ) คือระยะระหว่างจุด 2 จุด บนคลื่น 2 คลื่นที่เหมือนกันที่ติดกัน เช่นระยะระหว่างจุดยอดคลื่น 2 คลื่นที่ติดกัน

2. ความสูงของคลื่น (wave amplitude, a) คือระยะตั้งฉากจากยอดคลื่นถึงฐาน ความสูงหรือความเข้มของแสง (brightness) จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับกำลังสองของความสูงของคลื่น (a^2)

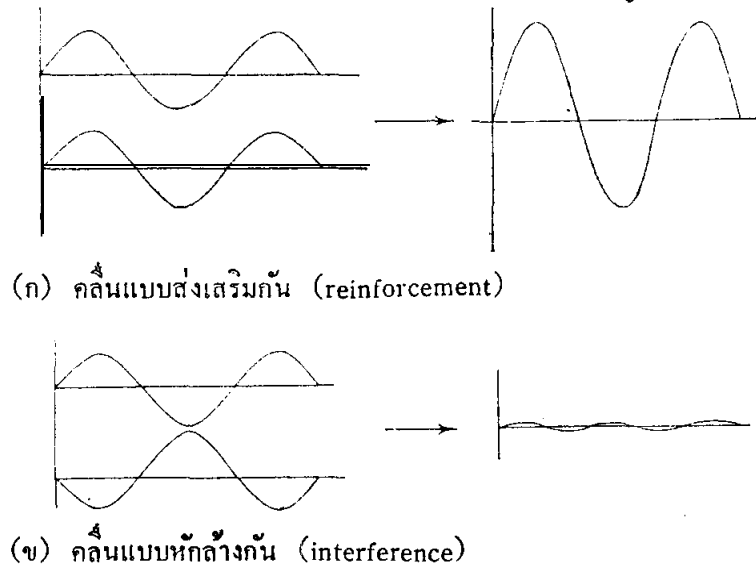
3. อัตราเร็ว (velocity, c) คือระยะทางที่คลื่นที่ได้ในเวลา 1 วินาทีในสุญญากาศ คลื่นทุกชนิด (ไม่ว่าจะความยาวคลื่นเท่าใดก็ตาม) จะเคลื่อนที่ด้วยความเร็วเดียวกัน คือ 2.9979×10^8 เมตรต่อวินาที (เพื่อความสะดวกมักจะใช้ $3.0 \times 10^8 \text{ m/s}$) ความเร็วนี้เรียกว่าความเร็วแสง

4. ความถี่ (frequency, ν) คือจำนวนคลื่นที่เคลื่อนที่ผ่านจุด ๆ หนึ่งในเวลา 1 วินาที ซึ่งมีหน่วยเป็นรอบต่อวินาที (หรือ Hertz, Hz)

5. จำนวนคลื่น (wave number, $\bar{\nu}$) เป็นสัดส่วนกลับของความยาวคลื่นคือ $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ ความถี่ อัตราเร็วและความยาวคลื่น มีความสัมพันธ์กันดังสมการ

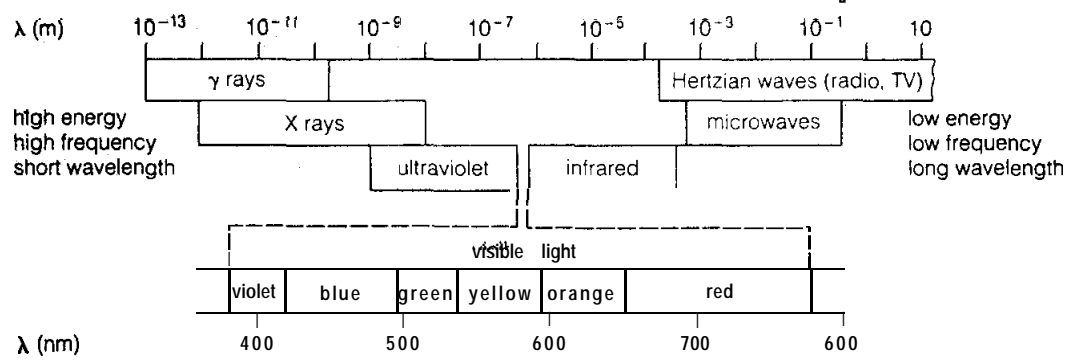
$$v = \frac{c}{\lambda}$$

ถ้าคลื่นจำนวน 2 คลื่นเคลื่อนที่ในตัวกลางเดียวกัน มีส่วนสูงสุดและต่ำสุดของแต่ละคลื่นอยู่ในลักษณะตรงกัน (ดังรูปที่ 3.12) เรียกว่าทั้งสองคลื่นอยู่แบบ "in phase" คลื่นทั้งสองจะรวมกันเป็นคลื่นเดียว มีความยาวคลื่นและความถี่เท่าเดิม แต่ความสูงของคลื่นสูงเป็น 2 เท่าของคลื่นเดิม ปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นเป็นแบบส่งเสริมกัน (reinforcement) แต่ถ้าคลื่น 2 คลื่นรวมกันในลักษณะที่ส่วนสูงสุดของคลื่นหนึ่งตรงกับส่วนต่ำสุดของอีกคลื่นหนึ่ง (ดังรูป) คลื่นทั้งสองจะอยู่ในลักษณะที่เรียกว่า "out of phase" โดยคลื่นทั้งสองจะหักล้างกัน (interference) ซึ่งได้ผลเป็นเส้นตรงแทนที่จะเป็นคลื่น ปรากฏการณ์ in phase และ out of phase มักเกิดขึ้นกับการเกิดการเลี้ยวเบนของแสง (diffraction) ซึ่งเป็นลักษณะที่สำคัญอย่างหนึ่งของคลื่นแสง



รูปที่ 3.12 การส่งเสริมและหักล้างของคลื่น

แสงทุกชนิดเป็นแบบหนึ่งของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า รวมทั้งเอกซ์เรย์รังสีแกมมา คลื่นไฟฟ้า และคลื่นวิทยุ มีความเร็วในสุญญากาศ 3.0×10^8 m/s และมีความยาวคลื่นได้ตั้งแต่ความยาวหนึ่งส่วนพันล้านเซนติเมตรถึงความยาวเป็นกิโลเมตร ดังจะเห็นได้จากรูปที่ 3.13



รูปที่ 3.13 ลักษณะต่างๆ ของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า

3.7 ทฤษฎีควอนตัมของแสงหรือทฤษฎีโฟตอนของแสง

ในระยะก่อนปี ค.ศ. 1900 ได้มีทฤษฎีเก่าทางฟิสิกส์คือทฤษฎีแสง ซึ่งเชื่อว่าพลังงานของแสงขึ้นอยู่กับความเข้มของแสง ไม่ขึ้นกับความถี่หรือความยาวคลื่นแต่อย่างใด ทฤษฎีแสงนั้นสามารถอธิบายปรากฏการณ์บางอย่างเช่น การสะท้อนแสง การหักเหของแสงและการกระจายของแสงได้ดี แต่ไม่สามารถอธิบายปรากฏการณ์การแผ่รังสีจากวัตถุดำและปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กตริก (Photoelectric effect) ได้ ดังนั้นจึงต้องแสวงหาทฤษฎีใหม่มาอธิบายปรากฏการณ์ดังกล่าว

ในปี ค.ศ. 1900 นักฟิสิกส์ชาวเยอรมันชื่อ แมกซ์พลังค์ (Max Planck) ได้ศึกษาวิเคราะห์ข้อมูลต่าง ๆ ของรังสีที่เปล่งออกมาจากการเผาวัตถุของแข็งที่อุณหภูมิต่าง ๆ และได้ค้นพบว่าอะตอมหรือโมเลกุลของแข็งที่ถูกเผาไหม้ จะเปล่งพลังงานของรังสีออกมา ซึ่งไม่ใช่แบบต่อเนื่อง (continuous) (ตามทฤษฎีเก่า) แต่เป็นค่าเฉพาะของตัวเลขจำนวนเต็มของค่าปริมาณอันหนึ่ง ปริมาณค่าเฉพาะนี้เรียกว่า quanta (เอกพจน์ quantum) จึงทำให้เกิดทฤษฎีใหม่ขึ้นเรียกว่าทฤษฎีควอนตัมของแสง ทฤษฎีนี้ถือว่าพลังงานของแสงหรือพลังงานของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า เกิดขึ้นเป็นกลุ่มก้อนเรียกว่าควอนตัมของพลังงาน พลังงานของแสงขึ้นกับความถี่ของแสงนั้นดังสมการ

$$E = hv$$

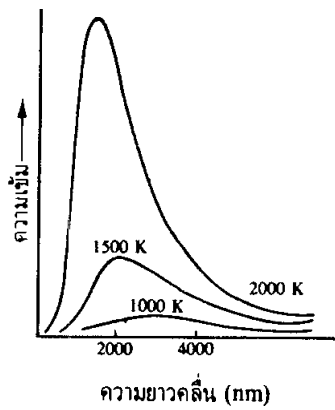
$$h = \text{ค่าคงที่พลังค์} = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$$

$$v = \text{ความถี่ของแสง}$$

ทฤษฎีควอนตัมของแสงของพลังค์นี้สามารถนำไปใช้อธิบายปรากฏการณ์แผ่รังสีจากวัตถุดำ และปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กตริกได้ดี

3.7.1 การแผ่รังสีจากวัตถุดำ

วัตถุดำอาจจะให้คำจำกัดความได้ว่าเป็นวัตถุหรือห้องมืดที่สามารถดูดกลืนพลังงานรังสีหรือแสงได้อย่างสมบูรณ์แบบจึงไม่มีสีที่ให้เห็นเมื่อถึงสภาวะสมดุลที่อุณหภูมิหนึ่ง จะพบว่ารังสีที่แผ่ออกมาจากวัตถุดำมีหลายความถี่ซึ่งมีความเข้มไม่เท่ากัน แต่จะมีความเข้มสูงสุดที่ความถี่ค่าหนึ่งเสมอ และถ้าอุณหภูมิสูงขึ้น ความถี่ที่ความเข้มสูงสุดก็จะสูงขึ้นด้วย ปรากฏการณ์แผ่รังสีของวัตถุดำ อาจจะแสดงได้โดยการเผาแท่งโลหะที่มีจุดหลอมเหลวสูงเช่น แท่งเหล็ก โดยเริ่มแรกแท่งเหล็กจะเริ่มร้อน (แผ่รังสี IR ออกมา) เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น แท่งเหล็กจะเปล่งพลังงานแสงสีต่าง ๆ เริ่มจากสีแดง เหลือง ส้มและสีขาวในที่สุด ผลจากการวัดความเข้มและชนิดของแสงที่เปล่งออกมาจากวัตถุที่อุณหภูมิต่าง ๆ เขียนได้เป็นกราฟดังแสดงในรูปที่ 3.14



รูปที่ 3.14 การเปล่งรังสีความร้อนของวัตถุดำที่อุณหภูมิต่าง ๆ

ในทฤษฎีแสงเก่าเชื่อว่าแสงเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ถูกเปล่งออกมาเนื่องจากการสั่นสะเทือนของอิเล็กตรอน ซึ่งจะสั่นด้วยความถี่เท่าใดก็ได้ ทำให้แสงที่เปล่งออกมามีความถี่ต่อเนื่อง อย่างไรก็ตามเมื่อคำนวณความเข้มของพลังงานและแสงที่มีความถี่ต่าง ๆ ของจำนวนอิเล็กตรอนที่สั่นด้วยความถี่นั้น ๆ ปรากฏว่าผลการคำนวณไม่ตรงกับผลการทดลอง นอกจากนี้ยังไม่สามารถอธิบายได้ว่าเหตุใดวัตถุที่อุณหภูมิหนึ่ง ๆ จึงเปล่งแสงที่มีความเข้มสูงสุดในความถี่ช่วงหนึ่งเท่านั้น

พลังค์ได้ใช้ทฤษฎีควอนตัมของแสงอธิบายปรากฏการณ์แผ่รังสีจากวัตถุดำว่า ในวัตถุดำจะประกอบด้วยตัวเปล่งรังสีที่เรียกตัวสั่นสะเทือน (oscillator) ในบรรดาตัวสั่นสะเทือนนี้จะมีพลังงานได้เพียงบางค่าเท่านั้น รังสีที่เปล่งออกมาเป็นผลต่างของระดับพลังงานของตัวสั่นสะเทือน ดังนั้นพลังงานรังสีที่เปล่งออกมาจึงมีพลังงานเพียงบางค่าเท่านั้น และเป็นปริมาณโดยตรงกับความถี่ กลุ่มอะตอมที่สั่นสะเทือนด้วยความถี่สูงจะเปล่งรังสีที่มีพลังงานสูง ๆ เท่านั้น ที่อุณหภูมิหนึ่ง ๆ โอกาสที่จะอะตอมที่สั่นสะเทือนด้วยความถี่สูงมาก ๆ หรือต่ำมาก ๆ นั้นมีน้อย ดังนั้นความเข้ม (ซึ่งขึ้นกับพลังงานและจำนวนอะตอม) ของพวกที่มีความถี่ดังกล่าวจึงน้อยกว่า ซึ่งตรงกับผลการทดลองที่กราฟเส้นโค้งลดลงในบริเวณที่มีความถี่สูงมากและต่ำมาก นอกจากนี้ยังมีความถี่ค่าหนึ่งที่เป็นของอะตอมส่วนใหญ่ ความถี่ค่านี้จะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งสามารถอธิบายการเปลี่ยนแปลงจุดสูงสุดของกราฟที่อุณหภูมิสูงสุดได้

3.4.2 ปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริก (photoelectric effect)

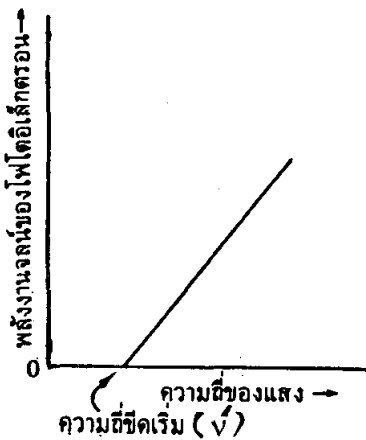
แสงที่มีความถี่สูงพอ เมื่อไปกระทบผิวหน้าโลหะจะมีอิเล็กตรอนหลุดออกมาจากโลหะ อิเล็กตรอนที่หลุดออกมานี้เรียก โฟโตอิเล็กตรอน (Photoelectron) ปรากฏการณ์นี้เรียก ปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริก จากการศึกษาพบว่า

1. ในโลหะแต่ละชนิดจะให้โฟโตอิเล็กตรอนออกมาต่อเมื่อแสงที่ฉายไปยังผิวโลหะจะต้องมีค่าความถี่มากกว่าความถี่ขีดเริ่ม (threshold frequency) (ν_0) ของโลหะนั้น ถ้าความถี่ต่ำกว่าจะไม่เกิดโฟโตอิเล็กตรอน ไม่ว่าจะมีความเข้มสูงเพิ่มขึ้นเท่าใดก็ตาม

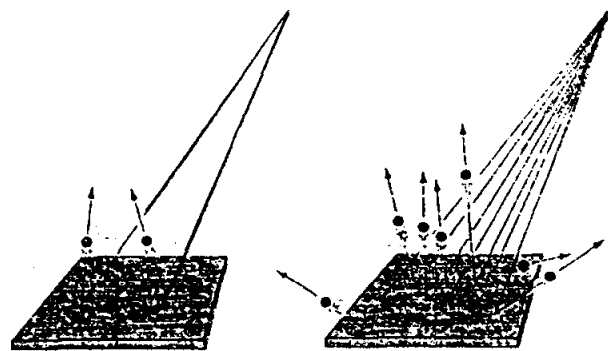
2. พลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาจะเพิ่มขึ้นเป็นปฏิกาดโดยตรงกับความถี่ของแสงที่อาบโลหะนั้น โดยไม่ขึ้นกับความเข้มของแสง

3. สำหรับความถี่ที่กำหนดให้ใด ๆ การเพิ่มขึ้นของความเข้มของแสง จะทำให้อัตราการหลุดออกของอิเล็กตรอนจากโลหะเพิ่มขึ้น แต่จะไม่ทำให้ค่าพลังงานจลน์สูงสุดของโฟโตอิเล็กตรอนเพิ่มขึ้น

ไอสไตน์ได้อธิบายปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กตริก (ซึ่งได้รับรางวัลโนเบลเกี่ยวกับเรื่องนี้ในปี ค.ศ. 1912) โดยอาศัยทฤษฎีควอนตัมว่า แสงมีสมบัติเป็นอนุภาคด้วยที่เรียกโฟตอน (Photon) พลังงานของโฟตอน ($E_\nu = h\nu$) คิดเป็น 1 ควอนตัม ซึ่งมีค่าเฉพาะสำหรับแสงที่มีความถี่ค่าหนึ่งๆ เท่านั้น เมื่อแสงกระทบผิวหน้าโลหะจะถ่ายเทพลังงานให้แก่อิเล็กตรอนของโลหะที่ถูกยึดอยู่ในโลหะด้วย พลังงานยึดเหนี่ยว (binding energy (B.E.)) ดังนั้นการที่จะให้อิเล็กตรอนหลุดออกมาได้ พลังงานแสงจะต้องทำลายแรงที่ยึดเหนี่ยวอิเล็กตรอนนี้ โลหะบางชนิดเช่น Cs อิเล็กตรอนหลุดได้ง่ายเพียงแต่ใช้พลังงานแสงที่มีความถี่ไม่สูงนัก และอิเล็กตรอนตัวที่หลุดนี้จะมีพลังงานจลน์ (K.E.) ที่ใช้วิ่งออกมาจากอะตอม ดังนี้



(ก) เมื่อใช้แสงที่มีความถี่ต่าง ๆ



(ข) การเกิดโฟโตอิเล็กตริก เมื่อความเข้มแสง (ความถี่มากกว่า ν_0) สูงกว่าโฟโตอิเล็กตรอนหลุดออกมา

รูปที่ 3.15 พลังงานโฟโตอิเล็กตรอน

$$K.E. = hv - B.E.$$

$$K.E. = hv - hv'$$

$$\frac{1}{2}mv^2 = hv - w$$

เมื่อ W (work function) เป็นพลังงานน้อยที่สุดที่ใช้ในการสกัดอิเล็กตรอนออกจากผิวโลหะ ส่วน m และ v เป็นมวลและความเร็วของโฟโตอิเล็กตรอน

เมื่อเขียนกราฟ พลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอนกับความถี่ของแสงที่ตกกระทบโลหะจะได้กราฟเส้นตรงที่มี slope เท่ากับ h จุดตัดเส้นตรงคือ v' คือความถี่ขีดเริ่มของโลหะนั่นเอง ดังรูปที่ 3.15

จากความสำเร็จของทฤษฎีควอนตัมในการอธิบายปรากฏการณ์ทั้งสองดังกล่าว ทำให้เชื่อได้ว่ารังสีแม่เหล็กไฟฟ้าหรือพลังงานรังสีมีสมบัติเป็นทั้งอนุภาคและคลื่น เมื่อเป็นคลื่นจะมีความยาวคลื่น (λ), ความถี่ (ν) และความเร็ว (c) เท่ากับความเร็วแสง (3×10^8 ม./วินาที) เมื่อเป็นอนุภาคจะมีพลังงาน (E) = $h\nu$

ตัวอย่าง 3.1 เมื่อพลังงานที่น้อยที่สุดในการใช้ดึงอิเล็กตรอนออกจากผิวโลหะของโลหะเงินเป็น 7.52×10^{-19} J จงคำนวณหาพลังงานจลน์ที่มีค่าสูงสุดของอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาจากผิวเมื่ออาบด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ตที่มีความยาวคลื่น 36 nm. (360°A)

วิธีทำ

$$hv' = 7.52 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}mv^2 &= hv - hv' \\ &= \frac{(6.63 \times 10^{-34} \text{ Js})(3.0 \times 10^8 \text{ ms}^{-1})}{360 \times 10^{-10} \text{ m}} - 7.52 \times 10^{-19} \text{ J} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}mv^2 &= 5.5 \times 10^{-18} \text{ J} - 7.52 \times 10^{-19} \text{ J} \\ &= 4.77 \times 10^{-18} \text{ J} \end{aligned}$$

3.8 สเปกตรัมของอะตอม

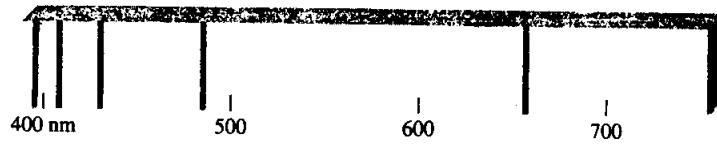
สเปกตรัมเป็นอนุกรมของแถบสีต่าง ๆ หรือเส้นที่ได้จากการผ่านพลังงานรังสีหรือแสงเข้าไปในสเปกโตรสโคป (spectroscope) ทำให้พลังงานรังสีแยกเป็นองค์ประกอบที่มีความยาวคลื่นต่างๆ เรียงลำดับกันไป ถ้าพลังงานรังสีเกิดจากการเปลี่ยนแปลงของอะตอมเรียก Atomic spectrum ในเครื่องสเปกโตรสโคป มีส่วนประกอบที่สำคัญ คือ ปริซึม (Prism) หรือเกรตติง

(Grating) ช่วยกระจายแสง ดังนั้นเครื่องมือจึงมีทั้ง Prism spectroscope และ Grating spectroscope ซึ่งใช้กันอย่างกว้างขวาง แถบสเปกตรัมความยาวคลื่นต่าง ๆ ทั้งที่มองเห็นและมองไม่เห็น สามารถบันทึกบนแผ่นฟิล์มหรือเครื่องตรวจจับ ซึ่งจะบันทึกแบบแผนของสเปกตรัมเพื่อนำมาศึกษา แบบแผนสเปกตรัมมี 2 แบบ คือ สเปกตรัมต่อเนื่อง (continuous spectrum) แถบสีของสเปกตรัมแถบสีจะค่อยกลืนกันไปจากสีหนึ่งไปสู่อีกสีหนึ่ง เช่น แถบสีของรุ้ง แบบที่สองคือแบบสเปกตรัมไม่ต่อเนื่อง (discontinuous spectrum หรือ line spectrum) ซึ่งจะมีลักษณะเป็นเส้นสว่างบนพื้นดำ ตัวอย่างเช่น เส้นสเปกตรัมที่ได้จากการผ่านแสงจากหลอดไฟฟ้าแรงสูงที่บรรจุแก๊สไฮโดรเจนไปบนปริซึม การปรากฏเส้นสเปกตรัมที่ไม่ต่อเนื่องนี้แสดงว่าแสงที่เปล่งออกมาจากแก๊สไฮโดรเจนมีความยาวคลื่นเพียงบางค่าเท่านั้น สเปกตรัมที่เกิดขึ้นในลักษณะแบบนี้เรียกว่าสเปกตรัมเปล่งแสง (Emission spectrum) บอห์ร์ได้อธิบายการเกิดสเปกตรัมแบบนี้ว่า เกิดจากอิเล็กตรอนที่อยู่ในระดับพลังงานต่ำในอะตอมที่อยู่ระดับสถานะพื้น (ground state) เมื่ออะตอมได้รับพลังงานความร้อนจากเปลวไฟหรือ electric arc ทำให้อิเล็กตรอนในอะตอมได้รับพลังงานเพิ่มเข้ามาและยกระดับไปอยู่ระดับพลังงานที่สูงกว่า คือระดับสถานะเร้า (excited state) และเมื่ออิเล็กตรอนกลับลงมาสู่สถานะเดิมก็จะคายพลังงานส่วนนี้ออกมาในรูปพลังงานรังสี ปรากฏออกมาเป็นเส้นสเปกตรัม emission spectrum ที่มีบทบาทสำคัญในการค้นคว้าทางวิทยาศาสตร์คือ ใช้วิเคราะห์หาธาตุต่าง ๆ บนโลก โดยที่ธาตุแต่ละธาตุจะมีคุณลักษณะสเปกตรัมเฉพาะตัวซึ่งเปรียบเสมือนลายพิมพ์นิ้วมือของธาตุที่ต่าง ๆ กัน

ยังมีสเปกตรัมอีกแบบหนึ่งคือ Absorption spectrum เกิดขึ้นการผ่านลำแสงและพลังงานรังสี เช่น สีขาว หรือแสงจากหลอดไฟฟ้าไปยังสาร พบว่า สารจะดูดกลืนรังสีเป็นบางความยาวคลื่น (ขึ้นกับชนิดของสาร) และเมื่อผ่านสเปกโตรสโคป จะปรากฏเป็นเส้นดำบนพื้นขาว ของความยาวคลื่นที่ถูกดูดกลืน สารชนิดหนึ่ง ๆ จะดูดกลืนรังสีที่มีความยาวคลื่นค่าหนึ่งซึ่งเท่ากันกับความยาวคลื่นของรังสีที่สารนั้น ๆ จะเปล่งออกเมื่ออยู่ในสถานะเร้า

3.9 เส้นสเปกตรัมของไฮโดรเจน

เมื่อให้แสงจากหลอดเรืองแสงที่บรรจุแก๊สไฮโดรเจนผ่านเครื่องสเปกโตรสโคป จะได้ emission spectrum ของไฮโดรเจนในช่วงแสงที่มองเห็น (visible) ซึ่งมีเส้น 656.2 nm (แดง) 486.1 nm (น้ำเงิน) 434.0 nm (ม่วง) 410.1 nm (ม่วง) และ 397.0 nm (ม่วง) จะเห็นว่าเส้นที่มีความยาวคลื่นสั้น จะมีความเข้มลดลงและเส้นจะชิดกันจนเกือบจะต่อเนื่องกันที่สุดในที่สุด และจากการทดลองศึกษา absorption spectrum ของไฮโดรเจนพบว่าแสงสีขาวที่ผ่านอะตอมไฮโดรเจนนั้นแสงความยาวคลื่นที่มีค่า 656.2, 486.1, 434.0, 410.1 และ 397 nm จะถูกอะตอมไฮโดรเจนดูดกลืนไว้ ดังรูป 3.16 ที่แสดง emission spectrum และ absorption spectrum ของไฮโดรเจน



รูปที่ 3.16 เส้นสเปกตรัมของไฮโดรเจนอะตอม

ในปี ค.ศ. 1885 เจ เจ บาล์มเมอร์ (1825-1896) ได้ศึกษาสเปกตรัมของไฮโดรเจนในช่วงคลื่นที่มองเห็น (visible) และได้หาสูตรสำหรับคำนวณความถี่ต่าง ๆ ในชุดสเปกตรัมที่เขาพบ (อนุกรมบาล์มเมอร์) ดังสมการบาล์มเมอร์ในเทอมของ wave number ($\bar{\nu}$) ดังนี้

$$\bar{\nu} = 109,678 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \text{ cm}^{-1}$$

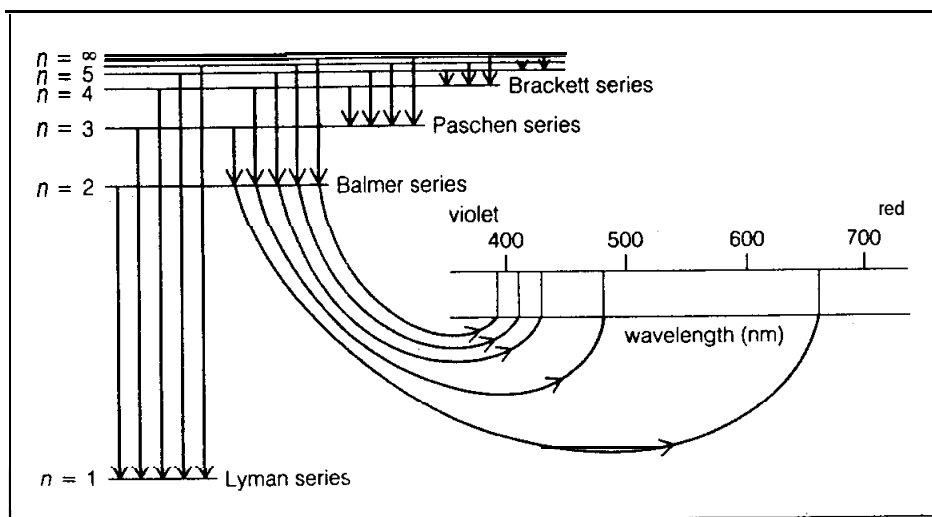
เมื่อ $n = 3, 4, 5, 6$

ต่อมา เจ อาร์ ริดเบอร์ก (J.R. Rydberg) ได้เสนอสมการที่ใช้ได้กับสเปกตรัมทุกชุดของไฮโดรเจนจากสมการ

$$\begin{aligned} \bar{\nu} &= \frac{1}{\lambda} = 109,678 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ cm}^{-1} \\ &= R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

ค่า 109,678 เรียกว่า ค่าคงที่ของริดเบอร์ก

n_1 และ n_2 เป็นเลขจำนวนเต็ม และ $n_2 > n_1$



รูปที่ 3.17 ความสัมพันธ์ระหว่างการเคลื่อนย้ายของอิเล็กตรอนในไฮโดรเจนอะตอมกับเส้นสเปกตรัมในช่วงแสงที่ตาเห็น

เมื่อให้ค่า n_1 คงที่ = 1 และแปรค่า $n_2 = 2, 3, 4...$ ค่าของสเปกตรัมต่าง ๆ ที่คำนวณได้จะตรงกับค่าที่ได้จากการทดลองในชุดของไลแมน (Lyman) ซึ่งอยู่ในช่วงรังสีอัลตราไวโอเล็ต เมื่อ $n_1 = 2$ และให้ $n_2 = 3, 4, 5 \dots$ จะได้ผลตรงกับชุดของบาล์มเมอร์ซึ่งอยู่ในช่วงแสงปกติ

ทำนองเดียวกันเมื่อ $n_1 = 3$ และ $n_2 = 4, 5, 6$ จะเป็นชุดของปาสเชน (Paschen) ซึ่งอยู่ในช่วงของรังสีอินฟราเรด นอกจากนี้ยังมีสเปกตรัมอีก 2 ชุด ที่มีพลังงานต่ำลงมาอีก คืออนุกรมแบรคเกต (Brackett) และ ฟุนด์ (Pfund)

3.10 ทฤษฎีอะตอมของบอห์ร สำหรับไฮโดรเจนอะตอม

ในปี ค.ศ. 1913 นีลส์ บอห์ร ได้พยายามคิดวิธีอธิบายแบบจำลองอะตอมในทัศนะของรัทเทอร์ฟอร์ด ที่ขัดแย้งกับทฤษฎีคลาสสิกของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า บอห์รได้พัฒนาแนวความคิดของพลังค์ และได้เสนอทฤษฎีอะตอมขึ้นโดยตั้งสมมติฐานซึ่งสรุปความได้ดังนี้คือ

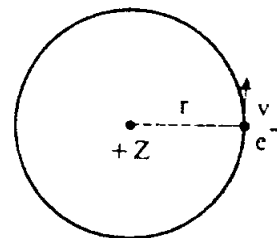
1. อะตอมใดอะตอมหนึ่งสามารถมีวงโคจรที่เสถียร (stable orbits) ได้จำนวนหนึ่งซึ่งอิเล็กตรอนสามารถอยู่ได้โดยไม่มีการให้พลังงานแสงออกมา วงโคจรของแต่ละอิเล็กตรอนมีลักษณะเป็นวงกลม

2. แต่ละอิเล็กตรอนในวงโคจร อาจย้ายที่อยู่จากวงโคจรที่มีพลังงานสูงกว่ามายังวงโคจรที่มีพลังงานต่ำกว่าได้ (หรือจากต่ำไปสูงก็ได้) ในการเคลื่อนย้ายดังกล่าวจะให้พลังงานแสง (หรือดูดกลืนพลังงานแสง) ออกมา ซึ่งมีจำนวนเท่ากับความแตกต่างระหว่างระดับพลังงานของทั้งสองวงโคจรนั้น ถ้าพลังงานดังกล่าวมีความถี่เป็น ν จะได้ความสัมพันธ์ดังนี้

$$E_2 - E_1 = h\nu$$

เมื่อ E_2, E_1 เป็นพลังงานของเริ่มแรกและสุดท้ายตามลำดับ, h เป็นค่าคงที่ของพลังค์

3. อิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่รอบวงโคจรแบบวงกลมจะมีค่าโมเมนตัมเชิงมุม (angular momentum) เป็นตัวเลขลงตัวคูณด้วย $\frac{h}{2\pi}$ หรือ \hbar



ถ้าอิเล็กตรอนมีมวล m มีความเร็ว v เคลื่อนที่เป็นวงกลมรัศมี r เราเขียนได้ว่า

$$mvr = n\hbar$$

เมื่อ n เป็นเลขจำนวนเต็ม (คือ 1, 2, 3, . . .) และบ่งถึงสมบัติและพลังงานของอิเล็กตรอนในวงโคจรหนึ่งๆ นิยมเรียกว่า เลขควอนตัม (quantum number)

จากทฤษฎีอะตอมของบอร์ สามารถนำไปใช้กับอะตอมของไฮโดรเจนได้ ไฮโดรเจนอะตอมมีจำนวนอิเล็กตรอนเพียงตัวเดียว และสามารถมีโคจรได้หลายๆ วงหรือมีระดับพลังงานได้หลาย ๆ ระดับ ถ้าหากมีการเคลื่อนย้ายระดับพลังงาน ก็จะมีการปลดปล่อย (หรือดูดกลืน) พลังงานออกมา

ในการที่อิเล็กตรอนหมุนรอบนิวเคลียส ซึ่งมีโปรตอนมีประจุ $+Ze$ และอิเล็กตรอนมีประจุ $-e$ ตามกฎคูลอมบ์ แรงดึงดูดระหว่างนิวเคลียสและอิเล็กตรอน

$$F = \frac{Ze^2}{r^2} \quad (3.4)$$

ซึ่งแรงดึงดูดนี้จะเท่ากับแรงหนีศูนย์กลาง (centrifugal force) ของอิเล็กตรอนซึ่งมีค่าเท่ากับ mv^2/r

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{r^2} \quad (3.5)$$

หรือ
$$v^2 = \frac{Ze^2}{mr} \quad (3.6)$$

ในเทอมของพลังงานจลน์ (K.E.)

$$K.E. = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2} \frac{Ze^2}{r} \quad (3.7)$$

จาก
$$mvr = \frac{n\hbar}{2\pi} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

$$v = \frac{n\hbar}{2\pi mr} \quad (3.8)$$

$$v^2 = \frac{n^2 \hbar^2}{4\pi^2 m^2 r^2} \quad (3.9)$$

แทนค่า v^2 ใน (3.5)
$$\frac{m}{r} \times \frac{n^2 \hbar^2}{4\pi^2 m^2 r^2} = \frac{Ze^2}{r^2}$$

$$\therefore r = \frac{n^2 \hbar^2}{4\pi^2 mZe^2} \quad (3.10)$$

$$\text{เมื่อ } e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C} = 4.8 \times 10^{-10} \text{ esu.}$$

$$m = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg} = 9.1 \times 10^{-28} \text{ g.}$$

รัศมีของวงโคจรของไฮโดรเจน ($Z = 1$) ที่เล็กที่สุดคือเมื่อ $n = 1$ ซึ่งหาค่า r ได้คือ

$$r = \frac{(1)^2 h^2}{4\pi^2 m e^2} = \frac{(6.63 \times 10^{-27} \text{ erg-sec})^2}{4(3.14)^2 (9.1 \times 10^{-28} \text{ g})(4.8 \times 10^{-10} \text{ esu})^2}$$

$$= 0.529 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$= 0.529 \text{ \AA}$$

ในหน่วย SI $= \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m e^2}$

$$= \frac{(6.63 \times 10^{-34} \text{ Js})^2}{4\pi^2 (9.1 \times 10^{-31} \text{ kg})(1.6 \times 10^{-19} \text{ C})^2} = \frac{4\pi(8.8542 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2})}{4\pi^2 (9.1 \times 10^{-31} \text{ kg})(1.6 \times 10^{-19} \text{ C})^2}$$

$$= 0.529 \times 10^{-10} \text{ m.} = 0.0529 \text{ nm} = 0.529 \text{ \AA}$$

$$= 52.9 \text{ pm} \quad \text{เมื่อ } 1 \text{ picometer(pm)} = 10^{-12} \text{ m.}$$

สำหรับรัศมีของอิเล็กตรอนในวงโคจรที่มีเลขควอนตัม n คือ

$$r = n^2 a_0$$

เมื่อ a_0 เป็นค่าคงที่ เรียกว่ารัศมีของบอร์ (Bohr radius)

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = 0.529 \text{ \AA} \text{ หรือ } 0.529 \times 10^{-10} \text{ เมตร}$$

พลังงานของอะตอมเป็นผลรวมของพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนกับพลังงานศักย์

(P.E.) ซึ่งเกิดจากแรงดึงดูดระหว่างอิเล็กตรอนและโปรตอน ซึ่งมีค่า $\frac{-Ze^2}{r}$

$$\therefore \text{พลังงานรวม (E}_{\text{total}}) = \text{K.E.} + \text{P.E.} = \frac{1}{2} m v^2 + \left(-\frac{Ze^2}{r}\right) \quad (3.11)$$

จากสมการ (3.7) เราได้ $\text{K.E.} = \frac{Ze^2}{2r}$ (3.12)

$$\therefore E_{\text{total}} = \frac{Ze^2}{2r} - \frac{Ze^2}{r} = -\frac{Ze^2}{2r} \quad (3.13)$$

แทนค่า r จาก (3.10) ใน (3.13)

$$E_{\text{total}} = - \left(\frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{h^2} \right) \left(\frac{1}{n^2} \right) \quad (3.14)$$

สูตรคำนวณในหน่วย SI.

$$E_{\text{total}} = - \left(\frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{h^2 (4\pi\epsilon_0)^2} \right) \left(\frac{1}{n^2} \right) \quad (3.15)$$

เมื่อ $\epsilon_0 = 8.8542 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{N}^{-1} \text{m}^{-2}$

ตัวอย่าง 3.2 จงคำนวณพลังงานของอิเล็กตรอนในระดับต่ำที่สุดของอะตอมของไฮโดรเจน

ระดับพลังงานที่ต่ำสุด $n = Z = 1$

ในสมการ (3.14) $E_1 = \frac{-2\pi^2 m e^4}{h^2}$

ในหน่วย C. G. S. $e = 4.80 \times 10^{-10} \text{ esu}$, $m = 9.10 \times 10^{-28} \text{ g}$, $h = 6.63 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec}$

$$E_1 = \frac{-2(9.10 \times 10^{-28} \text{ g})(3.14)^2 (4.80 \times 10^{-10} \text{ esu})^4}{(6.63 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec})^2}$$

$$= -2.18 \times 10^{-11} \text{ g (esu)}^4 \text{ erg} \cdot \text{sec}^{-2}$$

$$E_1 = -2.18 \times 10^{-11} \text{ erg} = -2.8 \times 10^{-18} \text{ J.}$$

หน่วยอีกอันหนึ่งที่นิยมใช้เกี่ยวกับพลังงานของอิเล็กตรอนในระดับต่างๆ คืออิเล็กตรอนโวลต์ (eV) ซึ่งมีค่าเทียบดังนี้

$$1 \text{ eV} = 1.60 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$\text{และ } 1 \text{ J} = 6.25 \times 10^{18} \text{ eV}$$

$$\therefore E_1 = -2.18 \times 10^{-18} \times 6.25 \times 10^{18} \text{ eV}$$

$$= -13.63 \text{ eV}$$

การคำนวณในหน่วย SI

$$E_1 = \frac{-(2\pi^2 m e^4)}{h^2 (4\pi\epsilon_0)^2}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{-2(3.14)^2 (9.1 \times 10^{-31} \text{ kg})(1.60 \times 10^{-19} \text{ C})^4}{(6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})^2 (4 \times (4.134)(8.8542 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}))^2} \\
&= -2.18 \times 10^{-18} \text{ kgm}^2\text{s}^{-2} \\
&= -2.18 \times 10^{-18} \text{ J} \quad [\text{J} = \text{Nm} = \text{kgm}^2\text{s}^{-2}] \\
&= -13.63 \text{ eV}
\end{aligned}$$

เครื่องหมายลบจะบ่งบอกว่า พลังงานของอะตอมไฮโดรเจนมีน้อยกว่าของโปรตอน และอิเล็กตรอนเมื่อถูกแยกให้ห่างจากกันเป็น infinity นั่นคือ อะตอมของไฮโดรเจนจะไม่แตกแยกตัวออกจากกันด้วยตัวของมันเอง จากสมการ (3.14) เราสามารถจะคำนวณหาพลังงานของอิเล็กตรอนในแต่ละวงโคจรได้

ผลต่างของระดับพลังงานของวงโคจร 2 วง ซึ่งมีเลขควอนตัม n_1 และ n_2 หาได้จากสมการ (3.14) ในกรณีของไฮโดรเจน ($Z = 1$) จะได้

$$E_2 - E_1 = \frac{2\pi^2 me^2}{h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

หรือในหน่วย SI
$$E_2 - E_1 = \frac{2\pi^2 me^4}{h^2 (4\pi\epsilon_0)^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

จากความสัมพันธ์ของพลังค์ $E_2 - E_1 = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$

จะได้
$$\nu = \frac{2\pi^2 me^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

ซึ่งคำนวณได้
$$\nu = 3.29 \times 10^{15} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ Hz} \quad (\text{Hz} = \text{cycles}\cdot\text{sec}^{-1})$$

และจาก
$$h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

จะได้
$$\frac{1}{\lambda} = \bar{\nu} = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3 c} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (3.16)$$

ในหน่วย SI
$$\bar{\nu} = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3 c (4\pi\epsilon_0)^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ I}$$

สมการ (3.16) เป็นอย่างเดียวกับของ บาล์มเมอร์

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

ซึ่ง $R = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3 c}$ เมื่อแทนค่าจะได้ = 109,737 cm⁻¹ ซึ่งแตกต่างกับค่าที่ได้จากการ

ทดลอง คือ 109,678 cm⁻¹ และในการคำนวณมักจะใช้ค่าที่ได้จากการทดลองนี้

จากทฤษฎีของบอร์ ค่า n_1 ในสมการอาจมีค่าเป็น 1,2,3.. ซึ่งมีอนุกรมอื่น ๆ เกิดขึ้น นอกเหนือจากอนุกรมบาล์มเมอร์ ดังมีรายละเอียดตามตารางที่ 3.3 ดังนี้

ตารางที่ 3.3 อนุกรมสเปกตรัมต่าง ๆ ของไฮโดรเจนอะตอม

Series	n_1	n_2	Wavelength of first Series Line (Å)	Region of Spectrum
Lyman	1	2, 3, 4, ...	1, 216 or 121.6 nm	Ultraviolet
Balmer	2	3, 4, 5, ...	6, 563 or 656.3 nm	Visible
Paschen	3	4, 5; 6, ...	18, 751 or 1875.1 nm	Infrared
Brackett	4	5, 6, 7, ...	40, 500 or 4050.0 nm	Infrared
Pfund	5	6, 7, 8, ...	79, 980 or 7998.0 nm	Infrared

ตัวอย่างที่ 3.3 จงคำนวณหาพลังงานของวงโคจรของอิเล็กตรอนในไฮโดรเจนอะตอม เมื่อ $n_1 = 1$ (สถานะพื้น) และ $n = 2$ (สถานะแรกที่หนึ่ง) และหารัศมีของวงโคจรทั้งสองด้วย

วิธีทำ

$$\text{จากสูตร } E_n = \frac{-(2\pi^2 Z^4 me^4)}{h^2} \left(\frac{1}{n^2} \right)$$

$$E_1 = \frac{-1312}{1^2} = -1312 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (หรือ } -13.60 \text{ eV)}$$

$$E_2 = \frac{-1312}{2^2} = -328 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{ส่วน } r_1 = 1^2 \times 0.529 \times 10^{-10} = 0.529 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$r_2 = 2^2 \times 0.529 \times 10^{-10} = 2.116 \times 10^{-10} \text{ m}$$

ตัวอย่าง 3.4 จงคำนวณหาพลังงานไอออไนเซชัน (I.E.) ของไฮโดรเจนอะตอม

วิธีทำ จากคำนิยามพลังงานไอออไนเซชันคือพลังงานที่ให้กับอะตอมที่สถานะพื้นเพื่อใช้ดึงอิเล็กตรอนออกจากอะตอม หรือกล่าวได้ว่าเป็นการเปลี่ยนวงโคจรของอิเล็กตรอนที่ $n_1 = 1$ ไปสู่ $n_2 = \infty$

$$\text{ดังนั้น } I.E. = E_{n_\infty} - E_{n_1} = -(-1312) \left(\frac{1}{1} - \frac{1}{\infty} \right)$$

หรือ 13.06 eV ต่ออะตอม

หรือ 2.179×10^{-18} จูลต่ออะตอม

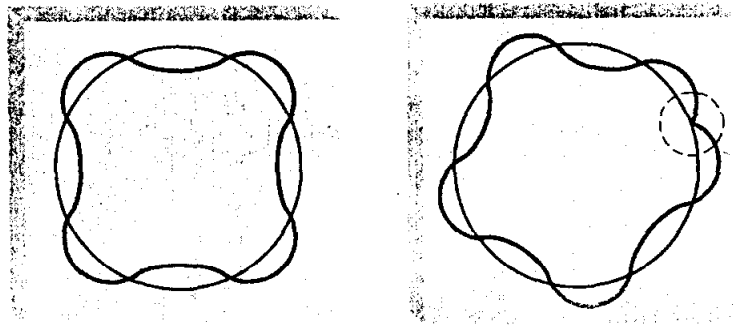
3.11 อะตอมในแบบกลศาสตร์คลื่น

ถึงแม้ว่าทฤษฎีบอร์จะประสบความสำเร็จสามารถใช้อธิบายเส้นสเปกตรัมต่างๆของไฮโดรเจนได้เป็นอย่างดี รวมทั้งไอออนที่มีอิเล็กตรอนเพียงตัวเดียว เช่น He^+ และ Li^{2+} แต่ก็ไม่สามารถนำมาใช้อธิบายอะตอมทั่ว ๆ ไปได้ แม้กระทั่งอะตอมของโลหะอัลคาไลซึ่งมีเวเลนซ์อิเล็กตรอนเพียงตัวเดียวก็ตาม นอกจากนี้ทฤษฎีของบอร์ยังผิดไปจากความจริงเพราะอธิบายโครงสร้างอะตอมในระดับสองมิติเท่านั้น แต่อย่างไรก็ตามบรรดานักวิทยาศาสตร์ก็ต่างรู้สึกทึ่งในทฤษฎีนี้เป็นอย่างยิ่ง ทั้งที่ยังมีปัญหาที่คาใจอยู่มาก เช่น ทำไมพลังงานของอิเล็กตรอนของไฮโดรเจนอะตอมจึงเป็นค่าพลังงานเป็นช่วง (quantized energy) และทำไมอิเล็กตรอนในอะตอมของบอร์จึงถูกจำกัดวงโคจรล้อมรอบนิวเคลียส ณ ที่ระยะทางที่แน่นอน ดังนั้นเพื่อคลี่คลายจุดอ่อนของทฤษฎีของบอร์และปัญหาดังกล่าวความต้องการทฤษฎีใหม่ที่ดีกว่าจึงได้เกิดขึ้น นั่นคือ ทฤษฎีกลศาสตร์คลื่น (Wave Mechanics) หรือกลศาสตร์ควอนตัม (Quantum Mechanics)

3.11.1 สมมติฐานของเดอบรอยล์

ในปี ค.ศ. 1924 ขณะที่หลุยส์ เดอ บรอยล์ (Louis de Broglie) ยังเป็นนักศึกษาปริญญาเอกอยู่ที่ประเทศฝรั่งเศส เขาได้เสนอสมมติฐานว่า สารทุกชนิดมีสมบัติความเป็นคลื่นอยู่ในตัวเอง ดังนั้นอนุภาคเช่น อิเล็กตรอนก็น่ามีสมบัติของความเป็นคลื่นอยู่ในตัวเองด้วย อิเล็กตรอนที่โคจรรอบนิวเคลียสนั้นมีลักษณะคล้ายกับคลื่นนิ่ง (standing wave) ที่เกิดขึ้นเหมือนกับเส้นสายกีต้าเมื่อถูกดีด ซึ่งจะเกิดจุด node เกิดขึ้นบนสายกีต้า เมื่อความถี่ของการสั่นสูงความยาวคลื่นของคลื่นนิ่งจะมีค่าต่ำและมีจำนวน node มาก คลื่นต่าง ๆ สามารถมีความยาวคลื่นเพียงค่าเดียวในคลื่นที่เคลื่อนที่ใด ๆ บนเส้นกีต้า

เดออบรอยล์ได้อธิบายอีกว่า ถ้าอิเล็กตรอนมีพฤติกรรมเหมือนคลื่นหนึ่งในอะตอมของไฮโดรเจน ความยาวคลื่นจะต้องลงตัวพอดีกับความยาวของเส้นวงโคจร (ดังรูปที่ 3.18) ถ้าหากไม่ลงตัวก็เกิดการหักล้างกัน และคลื่นจะสูญสลายไป อิเล็กตรอนจะถูกกำจัดและหายไป



รูปที่ 3.18 การเสริมกันหรือหักล้างของคลื่นอิเล็กตรอนในวงโคจร

ดังนั้น ความสัมพันธ์ของความยาวของเส้นรอบวงโคจรและความยาวคลื่นของอิเล็กตรอนจะได้ดังนี้

$$2\pi r = n\lambda$$

r = รัศมีของวงโคจร , λ = ความยาวคลื่นของอิเล็กตรอน, $n = 1,2,3...$ เมื่อ n เป็นเลขลงตัวจะทำให้ r สามารถมีค่าที่แน่นอน เมื่อ n เพิ่มจาก 1 เป็น 2 เป็น 3... และเนื่องจากพลังงานอิเล็กตรอนขึ้นอยู่กับขนาดของโคจร (หรือค่า r) ทำให้ค่าพลังงานของอิเล็กตรอนจะต้องมีค่าเป็นช่วง (quantized energy) จึงเป็นการอธิบายปัญหาดังกล่าวข้างต้น

จากสมมติฐานของบอร์

$$mvr = \frac{nh}{2\pi}$$

หรือ
$$2\pi r = \frac{nh}{mv} = n\lambda$$

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

ความยาวคลื่นนี้เรียกว่า ความยาวคลื่นของเดออบรอยล์ สมการนี้บอกให้ทราบว่าอนุภาคที่มีโมเมนตัม (mv) เป็นสัดส่วนผกผันกับความยาวคลื่น ดังนั้นสารทุกอย่างที่มีการเคลื่อนที่มีลักษณะเป็นคลื่นจะมีความยาวคลื่นและความถี่ซึ่งเป็นผลจากการเคลื่อนที่ สารที่มวลมากเคลื่อนที่ช้าจะมีความยาวคลื่นสั้นมากและไม่อาจวัดได้ ในขณะที่อนุภาคขนาดเล็ก ๆ

และเคลื่อนที่ด้วยความเร็วสูง จะมีความยาวคลื่นที่ยาว พอจะวัดได้ ดังตัวอย่างเปรียบเทียบหาความยาวคลื่นของลูกกระสุนปืนและอนุภาคอิเล็กตรอน ที่เคลื่อนที่ด้วยความเร็วต่างกัน

ตัวอย่าง 3.5 จงเปรียบเทียบความยาวคลื่นเดอบรอยล์ของลูกกระสุนปืนที่มีน้ำหนัก 25.0 กรัม เคลื่อนที่ด้วยความเร็ว 9.00×10^2 m/s กับความยาวคลื่นของอนุภาคอิเล็กตรอน (มวลหนัก 9.1×10^{-31} กิโลกรัม) เคลื่อนที่ด้วยความเร็ว 3.0×10^6 m/s

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

$$\begin{aligned} \text{สำหรับลูกปืน} \quad \lambda &= \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}{(25 \times 10^{-3} \text{ kg})(9.00 \times 10^2 \text{ ms}^{-1})} \\ &= 2.94 \times 10^{-35} \text{ m} \quad (\text{สั้นมากจนวัดไม่ได้}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{สำหรับอิเล็กตรอน} \quad \lambda &= \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}{(9.1 \times 10^{-31} \text{ kg})(3.0 \times 10^6 \text{ ms}^{-1})} \\ &= 2.4 \times 10^{-10} \text{ m} \end{aligned}$$

ภายหลังจากเดอบรอยล์เสนอสมการนี้ได้ไม่นาน นักฟิสิกส์ ซี เดวิสสัน (Clinton Davission) และ แอล เกอร์เมอร์ (Lester Germer) และจี้พี ทอมสัน (บุตรชาย เจ เจ ทอมสัน) ได้แสดงให้เห็นว่าอิเล็กตรอนมีสมบัติความเป็นคลื่นอยู่ในตัวจริง ๆ โดยการผ่านกระแสวิกตรอนไปยังแผ่นทองคำบาง ๆ พบว่า มีสมบัติการเลี้ยวเบน (diffraction) คล้ายคลึงกับรังสีเอกซ์ ซึ่งมีสมบัติเป็นคลื่น นอกจากนี้อนุภาคตัวอื่นที่แสดงสมบัติของคลื่นได้ เช่น นิวตรอน การเลี้ยวเบนของทั้งอิเล็กตรอนและของนิวตรอน ต่อมาได้นำมาใช้ประโยชน์ในการศึกษาโครงสร้างของสารทั่วไปทั้งของแข็งที่เป็นผลึก ผง และของเหลว นอกจากนี้ยังใช้ประโยชน์ทำกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน เพื่อส่องดูวัตถุที่มีขนาดเล็ก ๆ ระดับอะตอมและโมเลกุล

3.11.2 หลักความไม่แน่นอนของไฮเซนเบิร์ก (Heisenberg Uncertainty Principle)

ในปี ค.ศ. 1927 ไฮเซนเบิร์ก เสนอหลักการว่าเราไม่สามารถรู้ตำแหน่งที่อยู่และโมเมนตัมของอิเล็กตรอนได้อย่างเที่ยงตรงพร้อม ๆ กันได้ เช่น ถ้าวัดหาตำแหน่งได้อย่างแน่นอน ค่าของโมเมนตัมที่แท้จริงที่วัดออกมาพร้อม ๆ กันนั้นจะไม่แน่นอน หรือกลับกัน ถ้ารู้ค่าแน่นอนของโมเมนตัม ก็จะไม่รู้ค่าที่แน่นอนของตำแหน่ง ไฮเซนเบิร์กได้คิดสูตรคณิตศาสตร์ขึ้นเพื่อแสดงว่าไม่มีวิธีทางการทดลองใด ๆ ที่จะสามารถวัดทั้งตำแหน่งและการเคลื่อนที่ของวัตถุด้วยความแน่นอนได้ในขณะเดียวกัน

$$(\Delta p_x)(\Delta x) \geq \frac{h}{4\pi}$$

Δx = ความไม่แน่นอนของตำแหน่งตามแนวแกน x

Δp_x = ความไม่แน่นอนของโมเมนตัมเชิงเส้นตรงในทิศทาง x

ในการวัดหาตำแหน่งที่อยู่ของสารเล็กมาก ๆ ที่มองด้วยตาเปล่าไม่เห็น เช่น อิเล็กตรอน เราจำเป็นต้องใช้ลำแสงที่มีความยาวคลื่นสั้นมากขนาดเดียวกับขนาดของอิเล็กตรอนในการสะท้อนหาตำแหน่ง ในขณะเดียวกันอาจพิจารณาได้ว่าแสงเป็นอนุภาคคือ โฟตอนเคลื่อนที่ไป เมื่อพบอิเล็กตรอนก็เกิดการชนและมีการเปลี่ยนโมเมนตัมกัน ถ้าโฟตอนมีโมเมนตัมสูง ก็อาจถ่ายเทให้อิเล็กตรอนได้มาก ดังนั้นถ้าใช้แสงที่มีความยาวคลื่นสั้นเท่าใด โอกาสที่จะวัดตำแหน่งของอิเล็กตรอนอย่างเที่ยงตรงก็มีมากขึ้นเท่านั้น แต่ค่าโมเมนตัมที่วัดได้จะผิดไปจากค่าที่แท้จริง ในทางกลับกัน ถ้าใช้แสงที่มีความยาวคลื่นที่ยาวหรือแสงที่โฟตอนมีโมเมนตัมต่ำ การวัดค่าโมเมนตัมจะมีความแน่นอนสูง แต่ขณะเดียวกัน ตำแหน่งที่อยู่ของอิเล็กตรอนก็จะผิดพลาดไป

ตัวอย่าง 3.6 อิเล็กตรอนกำลังเคลื่อนที่ด้วยความเร็ว 10^6 ms^{-1} สมมติว่าความไม่แน่นอนในการวัดตำแหน่งเป็น 0.01°A จงหาความไม่แน่นอนของโมเมนตัม และเปรียบเทียบกับโมเมนตัมของอิเล็กตรอนว่าเป็นอย่างไร

วิธีทำ $\Delta x = 0.01^\circ \text{A} = 0.01 \times 10^{-10} \text{m}$.

$$p = mv = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 10^6 \text{m.s}^{-1}$$

$$= 9.1 \times 10^{-25} \text{ kg.ms}^{-1}$$

$$\text{or } \Delta p = \frac{h/4\pi}{\Delta x} = \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{ J.s.}}{0.01 \times 10^{-10} \text{ m} \times 4 \times 3.14}$$

$$= 5.28 \times 10^{-23} \text{ Jm}^{-1}\text{s}$$

$$= 5.28 \times 10^{-23} \text{ kgms}^{-1}$$

เมื่อเปรียบเทียบกับค่าโมเมนตัมของอิเล็กตรอน ($9.1 \times 10^{-25} \text{kg ms}^{-1}$) จะเห็นว่าความไม่แน่นอน (Δp_x) มีค่าประมาณ 58 เท่าของค่าโมเมนตัมที่ควรจะเป็น

3.12 สมการชโรดิงเจอร์

จากผลงานของเดอบรอยล์ และไฮเซนเบิร์ก ได้เป็นประโยชน์ก่อให้เกิดแนวความคิดและทฤษฎีเพื่อใช้อธิบายปรากฏการณ์ของอิเล็กตรอนในอะตอมให้ใกล้เคียงความจริงที่สุด ในปี ค.ศ 1927 ชโรดิงเจอร์ (Schrodinger) ได้อาศัยพื้นฐานที่ว่าอิเล็กตรอนมีสมบัติเป็นคลื่น มีพลังงานศักย์ มีประจุและมวล จึงได้ตั้งสมการคลื่นขึ้น เรียกว่า สมการชโรดิงเจอร์ ดังนี้

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

ψ = ฟังก์ชันคลื่น (wave function)

E = พลังงานรวม (total energy)

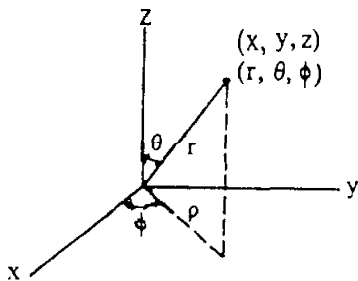
V = พลังงานศักย์ (potential energy)

m = มวลของอิเล็กตรอน

ค่า ψ เป็นฟังก์ชันทางคณิตศาสตร์ที่เกี่ยวข้องกับความเป็นคลื่นของอิเล็กตรอน โดยปกติแล้วตัว ψ ไม่มีความหมายทางฟิสิกส์ แต่ถ้าเป็น $|\psi|^2$ จะหมายถึงโอกาสที่อิเล็กตรอนจะมีสมบัติอย่างหนึ่งหรือโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอน ณ ที่จุด ๆ หนึ่ง หรือความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่จุด ๆ นั้น สำหรับ $|\psi|^2 dx dy dz$ หมายถึงโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนในปริมาตรเล็ก $dx dy dz$ นั้นเอง

การแก้ปัญหาโดยใช้สมการชโรดิงเจอร์ต้องใช้คณิตศาสตร์ที่ยุ่งยากเพื่อแก้สมการหาค่าฟังก์ชันคลื่น (ψ) และพลังงานของอิเล็กตรอน (E) ซึ่งนิยมใช้แกนแบบ spherical polar coordinates โดยมีตัวแปร r , θ และ ϕ แทน cartesian coordinates (x, y, z)

ในการแก้สมการนี้มักนิยมแยกฟังก์ชันคลื่นออกเป็นสองส่วน คือ



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

$R(r)$ เรียกว่าส่วนเชิงรัศมี (radial part)

$Y(\theta, \phi)$ เรียกส่วนเชิงมุม (angular part)

ฟังก์ชันคลื่นที่ได้จากการแก้สมการชโรดิงเงอร์ นอกจากจะขึ้นกับตัวแปร r, θ, ϕ แล้วยังขึ้นกับตัวเลขจำนวนเต็ม n, l, m_l มีดังนี้

$$\text{ส่วนเชิงรัศมี } R(r) = R_{n,l}(r)$$

$$\text{ส่วนเชิงมุม } Y(\theta, \phi) = Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$$

ตัวเลขจำนวนเต็มเหล่านี้มีค่าสัมพันธ์กัน และระบุถึงการโคจรตลอดจนพลังงานของอิเล็กตรอนว่ามีได้ในลักษณะจำเพาะหรือค่าจำเพาะบางค่าเท่านั้น ที่เรียกว่า ควอนไทเซชัน (quantization) เลขจำนวนเต็มแต่ละตัวเรียกเลขควอนตัม (quantum number) แต่ละคลื่นฟังก์ชันที่ระบุเลขควอนตัม (n, l, m_l) เรียกว่าอะตอมิก ออร์บิทัล (atomic orbital) ซึ่งเกี่ยวข้องกับการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนเป็นวงโคจรในอะตอมในภาพของ 3 มิติ ซึ่งต่างอะตอมในทัศนะบอร์ที่เป็น 2 มิติ และอิเล็กตรอนมีวงโคจร (orbit) ที่มีรัศมีที่แน่นอน

3.13 เลขควอนตัม

เลขควอนตัมที่ปรากฏจากการแก้สมการชโรดิงเงอร์มี 3 ชนิดที่ใช้บ่งบอกการกระจายของอิเล็กตรอนในไฮโดรเจนอะตอมและอะตอมของธาตุอื่น ๆ เลขควอนตัมทั้งสามมีชื่อดังนี้ เลขควอนตัมหลัก (Principal quantum number) เลขควอนตัมโมเมนตัมเชิงมุม (Angular momentum quantum number) และเลขควอนตัมแม่เหล็ก (Magnetic quantum number) เลขควอนตัมเหล่านี้นำมาใช้บรรยายลักษณะของอะตอมิกออร์บิทัล และเป็นผลสอดคล้องกับตัวอิเล็กตรอนที่อยู่ในอะตอม เลขควอนตัมตัวที่สี่ คือ เลขควอนตัมสปิน (Spin quantum number) ซึ่งจะบ่งบอกพฤติกรรมเฉพาะตัวของอิเล็กตรอน เลขควอนตัมทั้งสี่นี้จะเป็นตัวกำหนดคุณลักษณะของอิเล็กตรอนในอะตอม

1) เลขควอนตัมหลัก (Principal quantum number) หรือ "n"

n เป็นตัวเลขมีค่าได้ตั้งแต่ 1, 2, 3 ... ถึง ∞ เลขควอนตัมนี้บอกถึงระดับพลังงานหลักของอิเล็กตรอนในออร์บิทัล และยังสัมพันธ์กับค่าระยะทางเฉลี่ยของอิเล็กตรอนจากนิวเคลียสในแต่ละออร์บิทัล ค่า n มีค่าสูงค่าระยะทางเฉลี่ยระหว่างอิเล็กตรอนในออร์บิทัลกับนิวเคลียสก็มีค่าสูง ทำให้ออร์บิทัลมีขนาดใหญ่ และอิเล็กตรอนมีพลังงานสูงขึ้นด้วย ในสมัยก่อนระดับพลังงานหลักของอิเล็กตรอนเคยให้เป็นตัวอักษร K L M N O ... เป็นสัญลักษณ์เพื่อให้สอดคล้องกับค่าของ n เช่น $n = 1$ คือ K-shell $n = 2$ คือ L-shell และต่อ ๆ ไปเป็นต้น

แต่ละระดับพลังงานหลัก ยังแบ่งออกเป็นระดับพลังงานย่อย ซึ่งใช้เลขควอนตัมโมเมนตัมเชิงมุม

2. เลขควอนตัมโมเมนตัมเชิงมุม (Angular momentum quantum number) หรือ “l”

เลขควอนตัมนี้จะบ่งบอกรูปร่างของออร์บิทัลหรือกลุ่มหมอกอิเล็กตรอน (electron cloud) ค่าของ l ขึ้นกับค่าของ n ในแต่ละค่า n ที่กำหนด l อาจมีค่าได้ตั้งแต่ 0 ถึง (n-1) เช่นเมื่อ n = 1, l มีค่าได้ค่าเดียวคือ 0 เมื่อ n = 2, l มีได้ 2 ค่า คือ 0 และ 1 เมื่อ n = 3, l มีได้ 3 ค่าคือ 0, 1 และ 2 จะเห็นว่าจำนวนระดับพลังงานย่อยในแต่ละระดับพลังงานหลัก จะมีจำนวน เท่ากับตัวเลขที่เป็นค่าของ n แต่ละค่าของ l มักจะกำหนดด้วยสัญลักษณ์อักษร s, p, d, f... ดังนี้ (อักษรเหล่านี้ได้มาจากผลการศึกษาลักษณะเส้นสเปกตรัมที่เปล่งออกมาจากอะตอม เช่น s(sharp), p(principal), d(diffusion), f (fundamental) เป็นต้น

l	0	1	2	3	4	5
ชื่อออร์บิทัล	s	p	d	f	g	h

ดังนั้น ถ้า l = 0 เรียกว่า s-orbital l = 1 เรียกว่า p-orbital และต่อ ๆ ไป

ในออร์บิทัลต่าง ๆ ที่มีค่า n เดียวกัน มักเรียกว่า shell สามารถมีค่า l (ซึ่งเรียก subshell) ค่าต่าง ๆ เช่น shell ที่มีค่า n = 2 ประกอบด้วย 2 subshell คือ l = 0 และ 1 ซึ่งเรียก 2s และ 2p subshell ใน shell เดียวกันระดับพลังงาน subshell เรียงลำดับจากน้อยไปมากดังนี้ $s < p < d < f < g$

3. เลขควอนตัมแม่เหล็ก (Magnetic quantum number) หรือ “ml”

เลขควอนตัมนี้บอกถึงการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนหรือลักษณะของ orientation ของกลุ่มหมอกอิเล็กตรอนหรือออร์บิทัลใน space ซึ่งจำนวน orientation ของกลุ่มหมอกอิเล็กตรอนมีความสัมพันธ์โดยตรงกับรูปลักษณะของออร์บิทัลซึ่งบังคับโดยค่า l หรืออาจจะกล่าวอีกนัยหนึ่งว่า ในแต่ละ subshell (l) ค่า m_l ขึ้นกับค่า l โดยอีก m_l มีค่าเท่ากับ (2l+1) ค่า แต่ละค่าของ m_l มีค่าอยู่ระหว่างค่า -l ถึง +l ดังนี้

$$-l, (-l+1), \dots, 0, \dots, (l-1), +l$$

เมื่อ l = 0 m_l มีค่าเดียวคือ 0

$$l = 1 \text{ ค่า } m_l \text{ มีค่าได้ } ((2 \times 1) + 1) = 3 \text{ ค่า คือ } -1, 0, +1$$

$$l = 2 \text{ ค่า } m_l \text{ มีค่าได้ } ((2 \times 2) + 1) = 5 \text{ ค่า คือ } -2, -1, 0, +1, +2$$

จำนวนค่าของ m_l จะบอกจำนวนของออร์บิทัลใน subshell ของแต่ละค่า l เช่น ในกรณี l = 0 มี m_l ได้เพียงค่าเดียวเรียกว่า s subshell มีเพียง 1 ออร์บิทัล

$l = 1$ มี m_l ได้ 3 ค่า หรือ p subshell นี้มี 3 ออร์บิทัล ซึ่งออร์บิทัลทั้งสามนี้ จะมีระดับพลังงานเท่ากัน (ถ้าไม่ได้อยู่บนแม่เหล็กหรือสนามไฟฟ้า)

$l = 2$ มี m_l ได้ 5 ค่า หรือ d subshell มี 5 ออร์บิทัล และเมื่อ $l = 3$ m_l มีค่าได้ 7 ค่า หรือ f subshell ซึ่งมีได้ 7 ออร์บิทัล

4. เลขควอนตัมสปิน (Spin quantum number) หรือ " m_s "

เลขควอนตัมนี้ไม่เกี่ยวข้องกับการแก๊สมการชโรดิงเจอร์ แต่ได้มาจากการศึกษาเส้นสเปกตรัมที่เปล่งออกมาจากไฮโดรเจนและไฮเดียมอะตอมในสนามแม่เหล็กพบว่าสามารถแยกเป็นสเปกตรัมย่อย 2 เส้น ผลอันนี้เกิดจากอิเล็กตรอนหมุนรอบแกนตัวเองทำให้เกิดสมบัติแม่เหล็กขึ้น การหมุนของอิเล็กตรอนมีได้ 2 แบบคือแบบตามเข็มนาฬิกา และทวนเข็มนาฬิกา แต่ละค่าของ m_l มีค่า m_s ได้เพียง 2 ค่าคือ $+\frac{1}{2}$ และ $-\frac{1}{2}$ ซึ่งบอกถึงลักษณะของการหมุนของอิเล็กตรอนรอบแกนของตัวเอง ซึ่งมี 2 สถานะคือสปินขึ้น ($+\frac{1}{2}$) และสปินลง ($-\frac{1}{2}$)

เพื่อให้เข้าใจเกี่ยวกับเลขควอนตัมได้ง่ายขึ้น จึงสรุปได้ดังนี้

$$n = 1, 2, 3, 4 \dots$$

ค่าของ n บอกถึงระดับพลังงานหลัก (shell) ค่า n ยิ่งเพิ่มขึ้น อิเล็กตรอนยิ่งอยู่ห่างจากนิวเคลียสและมีพลังงานสูงขึ้น

$$l = 0, 1, 2, 3 \dots (n-1)$$

ค่าของ l บอกถึงระดับพลังงานย่อย (subshell) ในแต่ละระดับพลังงานหลัก ถ้าค่า l เพิ่มขึ้น พลังงานใน subshell นั้นพร้อมทั้งโมเมนตัมเชิงมุมเพิ่มขึ้นด้วย

$$m_l = -l \dots 0 \dots +l$$

แต่ละค่าของ m_l เป็นออร์บิทัลอิเล็กตรอนใน subshell นั้น ๆ แต่ละออร์บิทัลมีความแตกต่างเฉพาะ orientation

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

ค่า m_s บอกถึงทิศทางของการสปินของอิเล็กตรอนรอบแกนตัวเอง ในแต่ละออร์บิทัล (m_l) จะมีอิเล็กตรอนได้สูงสุดไม่เกิน 2 ตัว

ถ้าพิจารณาสมบัติของอิเล็กตรอนในลักษณะของคลื่น เราอาจจะกล่าวได้ว่า ค่า n จะแสดงขนาดของคลื่น ค่า l แสดงรูปร่างของคลื่น m_l แสดงทิศทางของคลื่นในที่ว่าง

3.14 อะตอมิกออร์บิทัล

อะตอมิกออร์บิทัลคือชุดเลขควอนตัม n , l และ m_l ที่ได้จากการแก้สมการชโรดิงเจอร์ ชุดเลขควอนตัมนี้ได้กำหนดให้อิเล็กตรอนตัวหนึ่ง ๆ มีค่าพลังงานที่แน่นอน ดังนั้นตำแหน่งของอิเล็กตรอนจึงมีความไม่แน่นอน (ตามหลักความไม่แน่นอนของไฮเซนเบิร์ก) การพบอิเล็กตรอนตัวหนึ่ง ๆ จึงเป็นเพียงโอกาสหรือความเป็นไปได้ (probability) ที่จะพบอิเล็กตรอนตัวนั้น ๆ รอบๆ นิวเคลียส และโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนของแต่ละตัวในอะตอม จะทำให้เกิดเป็นหมอกอิเล็กตรอนขึ้น เป็นอาณาบริเวณรอบนิวเคลียสซึ่งเรียกว่า อะตอมิกออร์บิทัล อะตอมิกออร์บิทัล ขึ้นอยู่กับค่า n , l , m_l ตัวอย่างเช่น ชุดเลขควอนตัม $n = 2, l = 1$ และ $m_l = 0$ คือออร์บิทัลหนึ่งใน p -subshell ของ shell ที่สอง คือ $2p$ -เลขควอนตัมของออร์บิทัลต่างๆ ตั้งแต่ shell แรกถึง shell ที่สี่ได้แสดงในตารางที่ 3.4

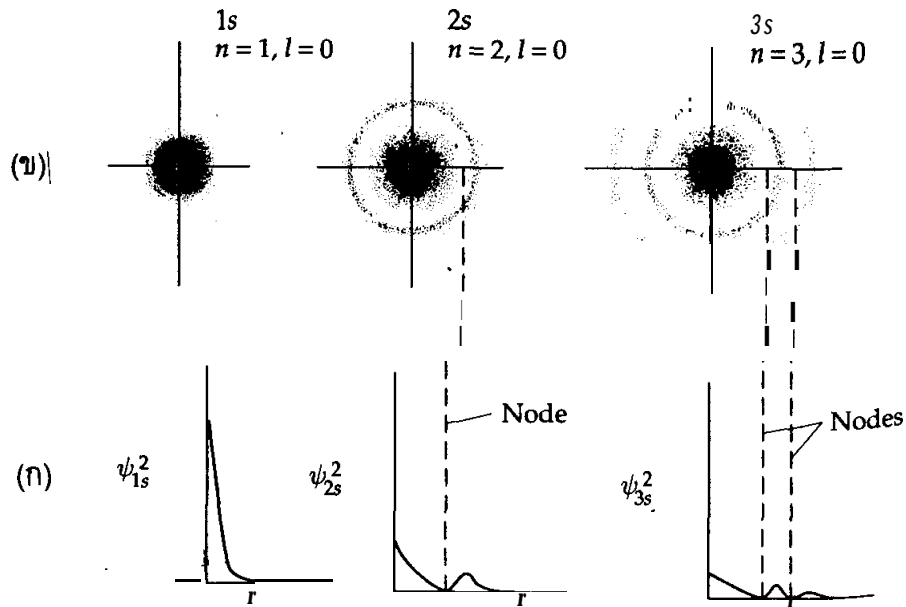
ตารางที่ 3.4 แสดงออร์บิทัลต่าง ๆ ของ shell ที่ 1 ถึง shell ที่ 4 ตามลำดับ

Shell n	Subshell l	Orbital m_l	Subshell Notation	Number of Orbitals per Subshell.
1	0	0	1s	1
2	0	0	2s	1
	1	+1, 0, -1	2p	3
3	0	0	3s	1
	1	+1, 0, -1	3p	3
	2	+2, +1, 0, -1, -2	3d	5
4	0	0	4s	1
	1	+1, 0, -1	4p	3
	2	+2, +1, 0, -1, -2	4d	5
	3	+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3	4f	7

พวก s-orbitals

ในการศึกษาสมบัติของออร์บิทัล คำถามอันหนึ่งมักจะเกิดขึ้นเสมอก็คือ ออร์บิทัลมีรูปร่างอย่างไร คำตอบที่ได้รับตรง ๆ ก็คือ เราไม่สามารถกำหนดรูปร่างที่แน่ชัดและขอบเขตที่แน่นอนได้ ทั้งนี้เนื่องจากคุณลักษณะของฟังก์ชันคลื่นของออร์บิทัลมีขอบเขตกว้างไกลจากนิวเคลียสถึงค่าอนันต์ (∞) จึงเป็นการยากที่จะบอกว่าออร์บิทัลมีลักษณะแบบใด อย่างไรก็ตามจากหลักการที่ว่า การพบอิเล็กตรอนตัวหนึ่ง ๆ เป็นเพียงโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนรอบๆ นิวเคลียสนั้น ๆ

ถ้าเราเขียนกราฟแสดงค่าโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนกับระยะทางจากนิวเคลียสของ n และ l ต่าง ๆ กันเช่นในกรณี $n = 1, 2, 3$ และ $l = 0$ ซึ่งก็คือ s-ออร์บิทัลจะได้ออกมาดังรูปที่ 3.19

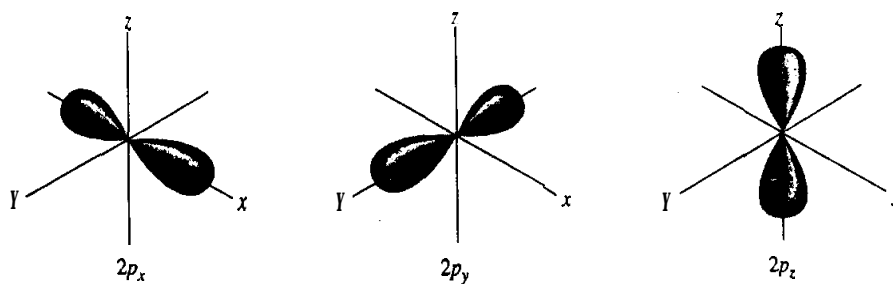


รูปที่ 3.19 (ก) โอกาสที่จะพบ s- อิเล็กตรอน (ข) ลักษณะหมอกอิเล็กตรอนของ s-orbitals ตามรัศมีของอะตอม

การเพิ่มขึ้นของ n หมอกอิเล็กตรอนจะอยู่ห่างจากนิวเคลียสมากขึ้น ทำให้เกิดหมอกอิเล็กตรอนเป็นวง เมื่อลากเส้นล้อมรอบวงให้คลุมหมอกอิเล็กตรอนได้ถึง 90% ก็จะได้ลักษณะรูปร่างของออร์บิทัล s-orbital มีรูปร่างเป็นทรงกลม แต่ขนาดแตกต่างกันตามค่า n ที่เพิ่มขึ้น และดูเหมือนกับลูกทรงกลมที่ซ้อนกัน

พวก p-orbitals

p-orbitals เริ่ม $n = 2$ เมื่อ $l = 1$ หรือ (p อิเล็กตรอน m_l) มีค่าได้ $-1, 0, +1$ ดังนั้นจะได้ 2p orbitals สามออร์บิทัล คือ $2p_x$, $2p_y$ และ $2p_z$ (ตามรูปที่ 3.20)

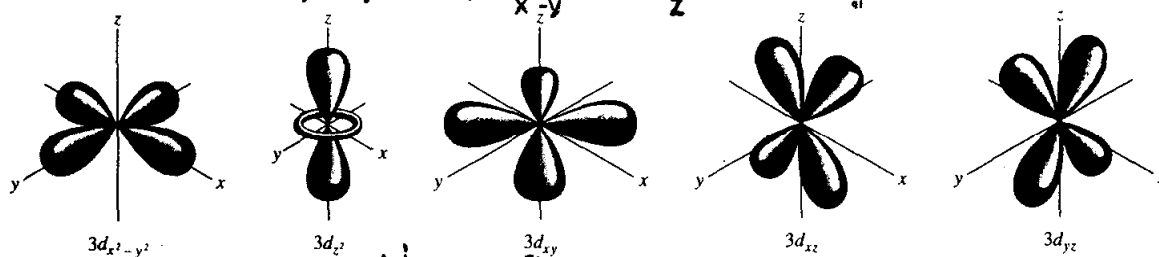


รูปที่ 3.20 รูปลักษณะของ p-orbitals

p-orbital ทั้งสามนี้มีลักษณะเหมือนกันทั้งขนาด รูปร่างและระดับพลังงาน จะแตกต่างกันก็เพียงลักษณะของ orientation แต่ละอันอยู่เป็นมุมฉากซึ่งกันและกัน ในรูปจะเห็นได้ว่าอิเล็กตรอนมี 2 อาณาบริเวณเป็น lobe (คล้ายลูกดรัมเบลล์) ซึ่งมีโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนเท่ากัน ซึ่งอยู่บนแกนของออร์บิทัลคนละข้างของนิวเคลียส ที่นิวเคลียสโอกาสพบอิเล็กตรอนเป็นศูนย์ และจะเพิ่มขึ้นตามระยะบนแกนจนมีค่ามากที่สุดแล้วค่อยลดลงไปอีกตามระยะทางจนกระทั่งไม่มีเลย มีสิ่งที่น่าสังเกตอันหนึ่งคือ โอกาสพบอิเล็กตรอนนั้น นอกจากจะขึ้นกับระยะทางแล้ว ยังขึ้นกับทิศทางอีกด้วย

พวก d-orbitals และออร์บิทัลอื่น ๆ ที่มีระดับพลังงานสูงขึ้น

เป็นออร์บิทัลสำหรับอิเล็กตรอนที่มีค่า $l = 2$ ซึ่งทำให้มีค่า m_l ได้ 5 ค่า สำหรับ d-orbital จะมีค่า n อย่างน้อยที่สุดคือ 3 [เพราะว่าค่า l ไม่สามารถมีค่าสูงกว่า $n-1$] ทำให้เกิด 3d 5 ออร์บิทัลคือ $3d_{xy}$, $3d_{yz}$, $3d_{xz}$, $3d_{x^2-y^2}$ และ $3d_{z^2}$ ดังแสดงในรูปที่ 3.21



รูปที่ 3.21 รูปลักษณะของ d-orbitals

จากรูปจะเห็นว่า d-orbital ทั้ง 5 ออร์บิทัลสามารถจำแนกออกเป็น 2 กลุ่ม คือ d_{xy} , d_{yz} และ d_{xz} ซึ่งมีหมอกอิเล็กตรอนเป็น 4 lobe เท่ากันอยู่ระหว่างแกนที่ตัดบนแกนระนาบ xy , yz , xz สำหรับ $d_{x^2-y^2}$ และ d_{z^2} มีหมอกอิเล็กตรอนเป็น lobe อยู่ในแนวแกน x , y และ z โดยที่ d_{z^2} ที่จุดตัดของแกนจะมีหมอกอิเล็กตรอนบางส่วนเป็นรูปโดนัทรอบนิวเคลียสที่ระนาบ xy

3d-orbital ทั้งหมดในอะตอมมีค่าพลังงานเท่ากัน สำหรับ d-orbital ที่ค่า n สูงกว่า 3(4d,5d) มีรูปร่างคล้ายคลึงกัน

สำหรับออร์บิทัลที่ถัดมาจาก d-orbital คือออร์บิทัล f,g..... f-orbital มีความสำคัญที่ใช้อธิบายสมบัติของธาตุที่มีเลขอะตอมสูงกว่า 57 (อนุกรมแลนทาไนด์) f-orbital เริ่มจากค่า $n = 4$ มีจำนวนออร์บิทัลได้ 7 ออร์บิทัล ซึ่งมี orientation ที่ซับซ้อนมาก

3.15 ระดับของพลังงานของอะตอมออร์บิทัล

เมื่อได้เข้าใจถึงรูปร่างและขนาดของออร์บิทัลต่าง ๆ ของอะตอมแล้ว จะได้กล่าวถึงระดับพลังงานของออร์บิทัลซึ่งเกี่ยวข้องกับการเรียงลำดับของอิเล็กตรอนในอะตอม

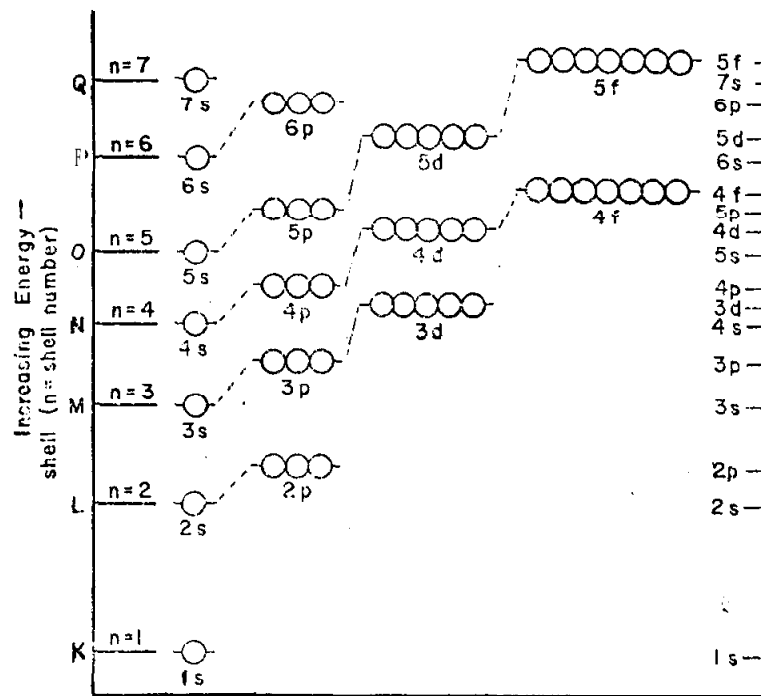
จากสมการ $E_n = -R \left(\frac{1}{n^2} \right)$

พลังงานของอิเล็กตรอนตัวเดียวในอะตอมของไฮโดรเจน จะขึ้นกับค่าเลขควอนตัมหลัก (n) ดังนั้นค่าพลังงานของออร์บิทัลของไฮโดรเจนอะตอมจะเพิ่มขึ้นตามลำดับดังนี้

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

ถึงแม้ว่าการกระจายความหนาแน่นของอิเล็กตรอนใน 2s และ 2p ออร์บิทัลจะแตกต่างกัน แต่ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนของไฮโดรเจนที่มีค่า n เดียวกัน จะมีพลังงานเท่ากันไม่ว่าจะอยู่ใน 2s orbital หรือ 2p orbital ออร์บิทัลที่มีระดับพลังงานเดียวกัน เรียกว่า "degenerate orbital" ในไฮโดรเจนอะตอม 1s-orbital มีสถานะที่เสถียรที่สุดเรียกว่าสถานะพื้น (ground state) และอิเล็กตรอนใน 2s, 2p หรือออร์บิทัลที่สูงขึ้น อยู่ในสถานะเรียกว่าสถานะเร้า (excited state)

สำหรับอะตอมที่มีอิเล็กตรอนมากขึ้น พลังงานของอิเล็กตรอนไม่ได้ขึ้นค่า n เพียงอย่างเดียว แต่ยังขึ้นค่า l ด้วย ($E = E_{nl}$) สำหรับค่า n เดียวกันถ้าค่า l ยิ่งสูง พลังงานของอิเล็กตรอน (หรือของออร์บิทัล) จะยิ่งสูงด้วย เช่น ถ้า n = 4 พลังงาน จะเรียงลำดับดังนี้ $4s < 4p < 4d < 4f$

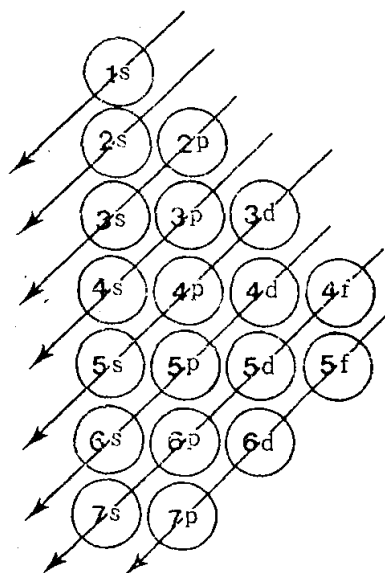


รูปที่ 3.22 แผนภาพ ระดับพลังงานในอะตอมของธาตุที่มีอิเล็กตรอนมากกว่าหนึ่ง

จากการศึกษาระดับพลังงานของอิเล็กตรอนของอะตอมที่มีอิเล็กตรอนมากกว่า 1 ตัว ดังปรากฏของรูปที่ 3.22 จะเห็นว่าขณะที่ค่า n มีค่าน้อย ๆ ความห่างของระดับพลังงานจะมีค่ามาก และความห่างจะลดลงเมื่อค่า n สูงขึ้น ดังจะเห็นว่า ระดับพลังงาน 3d-orbital ใกล้เคียงกับระดับพลังงานของ 4s orbital มาก สำหรับอะตอมที่มีอิเล็กตรอนจำนวนมาก ๆ ค่า n จะสูงมาก ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนที่มีค่า n สูงอาจจะมีพลังงานต่ำกว่าที่มีค่า n ต่ำได้เช่น ระดับพลังงาน 5s อาจอยู่ต่ำกว่า 4d และ 4f เป็นต้น พลังงานรวมทั้งหมดของอะตอมไม่ได้ขึ้นกับผลรวมของพลังงานของออร์บิทัลเพียงอย่างเดียว แต่ยังขึ้นกับพลังงานที่เกิดจากแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนในออร์บิทัลเหล่านั้นด้วย ดังปรากฏการณ์พลังงานรวมของอะตอมมีค่าลดลง เมื่ออิเล็กตรอนบรรจุใน 4s-subshell เดิมก่อน 3d-subshell ทำให้ระดับพลังงานของ 4s ต่ำกว่า 3d-orbital

การเติมอิเล็กตรอนเข้าในอะตอมิกออร์บิทัล อิเล็กตรอนจะเข้าอยู่ในระดับพลังงานย่อยของระดับพลังงานหลักที่ต่ำสุดก่อน แต่ละระดับพลังงานย่อย จะจำกัดให้มีอิเล็กตรอนอยู่ได้จำนวนหนึ่ง และในออร์บิทัลหนึ่ง จะมีอิเล็กตรอนอยู่ได้ไม่เกินสองตัวคือแบบมีสปินตรงข้ามกัน

รูปที่ 3.23 ได้แสดงให้เห็นการเรียงลำดับของอะตอมิกออร์บิทัลที่อิเล็กตรอนจะเข้าไปอยู่ในอะตอมที่มีอิเล็กตรอนมากกว่าหนึ่งตัว



รูปที่ 3.23 แผนภาพ แสดงลำดับการบรรจุอิเล็กตรอนในออร์บิทัลต่าง ๆ

3.16 หลักของเพาลี (Pauli Exclusion Principle)

เมื่อพิจารณาถึงสมบัติของอิเล็กตรอนในอะตอม เราจำเป็นต้องใช้เลขควอนตัมทั้งสี่ (n, l, m_l) บ่งบอกสมบัติของอิเล็กตรอนแต่ละตัวในอะตอมออร์บิทัลของอะตอม ในการนี้เพาลีให้หลักการไว้ว่า “ไม่มีอิเล็กตรอนคู่หนึ่งคู่ใดในอะตอมเดียวกันที่มีเลขควอนตัมทั้งสี่เหมือนกันทุกประการ” จากหลักการนี้ในแต่ละออร์บิทัลสามารถมีอิเล็กตรอนได้เพียงสองตัวเท่านั้น แต่ละตัวมีสปินต่างกันคือ $+\frac{1}{2}$ และ $-\frac{1}{2}$ ดังนั้นอิเล็กตรอนคู่หนึ่งอาจมี n, l, m_l เหมือนกันได้ (อยู่ในออร์บิทัลเดียวกัน) แต่ m_s ต้องต่างกัน

3.17 หลักเอาฟบาว (Aufbau Principle) หรือ Building Up Principle

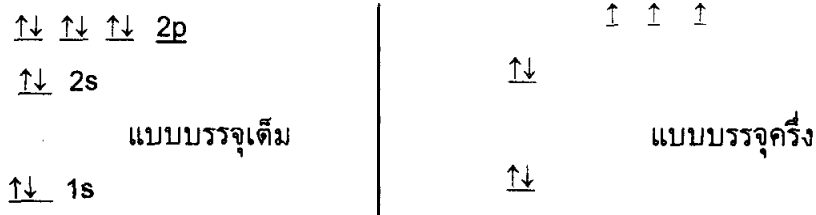
ในการบรรจุอิเล็กตรอนของอะตอมหนึ่ง ๆ ที่อยู่สถานะพื้นอิเล็กตรอนมีแนวโน้มที่จะเข้าบรรจุในออร์บิทัลตามลำดับการเพิ่มของพลังงาน ซึ่งมีหลักการสรุปได้ดังนี้

1. ในการบรรจุอิเล็กตรอนในออร์บิทัลซึ่งจะเขียนแทนด้วยสัญลักษณ์เป็น \circ หรือ \square ส่วนอิเล็กตรอนจะใช้แทนด้วยลูกศร \uparrow แทนการสปินขึ้น และ \downarrow แทนสปินลง สำหรับออร์บิทัลที่มีอิเล็กตรอนอยู่เต็มจะแทนด้วยภาพ $\uparrow\downarrow$ เรียกอิเล็กตรอนทั้งสองว่าอิเล็กตรอนคู่ (paired electron) ถ้ามีอิเล็กตรอนเพียงครึ่งหนึ่ง มักเขียนเป็น \uparrow เรียกว่าอิเล็กตรอนเดี่ยว

2. การบรรจุอิเล็กตรอนของอะตอมจะบรรจุในออร์บิทัลที่มีระดับพลังงานต่ำที่สุดก่อนจนครบจำนวนในแต่ละออร์บิทัลนั้น ๆ คือ 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p ตามลำดับดังลูกศรในรูปที่ 3.23 การจัดตัวแบบนี้จะทำให้อะตอมมีสถานะเสถียรที่สุด

3. สำหรับออร์บิทัลที่มีพลังงานเท่า ๆ กันมากกว่าหนึ่งขึ้นไป (เช่น p-orbital หรือ d-orbital) การบรรจุอิเล็กตรอนจะอาศัยกฎของฮุนด์ (Hund's rule) ที่กล่าวว่า “การบรรจุอิเล็กตรอนในออร์บิทัลที่มีระดับพลังงานเท่ากันจะบรรจุในลักษณะที่ทำให้มีอิเล็กตรอนเดี่ยวมากที่สุดเท่าที่จะทำได้”

4. ในกรณีที่ออร์บิทัลที่มีระดับพลังงานเท่ากันมีอิเล็กตรอนบรรจุเต็ม (2 อิเล็กตรอนต่อ 1 ออร์บิทัล) เรียกการเรียงตัวแบบนี้ว่าการบรรจุเต็ม (filled configuration) ซึ่งเป็นการจัดเรียงตัวที่เสถียรที่สุด แต่ถ้าทุก ๆ ออร์บิทัลมีอิเล็กตรอนอยู่เพียงครึ่งเดียวเหมือนกันหมดเรียกว่าการบรรจุครึ่ง (half filled configuration) และมีเสถียรภาพรองลงมา อะตอมที่มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบบรรจุเต็มและบรรจุครึ่ง มักจะมีเสถียรภาพมากกว่าอะตอมที่มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบอื่น ๆ เช่น $2p^3$ เสถียรกว่า $2p^4$ และ $3d^{10}$ เสถียรกว่า $3d^9$ คำว่าการบรรจุเต็มและการบรรจุครึ่งนี้จะมุ่งเน้นที่วาเลนซ์อิเล็กตรอนเป็นสำคัญ ดังตัวอย่างการบรรจุอิเล็กตรอนใน 2p-orbital แบบบรรจุเต็มและบรรจุครึ่ง



การเขียนการจัดเรียงของอิเล็กตรอนแบบแผนภูมิของรูปออร์บิทัลอาจเขียนแทนด้วยตัวเลขและอักษรได้ ดังตัวอย่างแผนภูมิการบรรจุอิเล็กตรอนแบบบรรจุเต็มและบรรจุครึ่ง เขียนได้เป็นแบบบรรจุเต็ม $1s^2 2s^2 2p^6$ แบบบรรจุครึ่ง $1s^2 2s^2 2p^3$ เป็นต้น

การจัดเรียงอิเล็กตรอนในอะตอมของโครเมียม (มีจำนวนอิเล็กตรอน 24 ตัว) ตามหลักเอาฟบาวแล้วการจัดเรียงอิเล็กตรอนจะเป็นดังนี้

$24Cr = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$ เป็นแบบบรรจุครึ่ง ซึ่งพบว่าเสถียรกว่าการจัดแบบ $3d^4 4s^2$ ทำนองเดียวกันธาตุโมลิบดีนัม (M_o) จะมีการจัดเรียงแบบบรรจุครึ่งเช่นกันคือ $4d^5 5s^1$ แทนที่จะเป็น $4d^4 5s^2$

สำหรับอะตอมของทองแดง (มีจำนวนอิเล็กตรอน 29 ตัว) การจัดเรียงเป็น $29Cu = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$ ซึ่งเป็นแบบบรรจุเต็ม ซึ่งเสถียรกว่าการจัดแบบ $3d^9 4s^2$ นอกจากนี้ยังมีอะตอมอื่น ๆ เป็นจำนวนมากที่มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบบรรจุเต็มและบรรจุครึ่ง เช่น N, P, As (แบบบรรจุครึ่ง) ส่วน Zn, Cd, Hg และธาตุพวกไนเบิลแกส (แบบบรรจุเต็ม) ธาตุเหล่านี้มีเสถียรภาพสูงเป็นพิเศษ

จากหลักเอาฟบาว ร่วมกับหลักของเพาลีและกฎของฮุนด์ เราสามารถเติมอิเล็กตรอนลงในออร์บิทัลทีละตัวตามจำนวนเลขอะตอมที่เพิ่มขึ้นของแต่ละธาตุที่มีอยู่ในตารางธาตุได้ ดังตัวอย่างการจัดเรียงอิเล็กตรอนของธาตุ 10 ตัวแรก ดังปรากฏในตารางที่ 3.5 และตารางที่ 3.6

ตารางที่ 3.5 การจัดเรียงอิเล็กตรอนในอะตอมของสิบธาตุแรก

	Orbital Diagram					Electronic Notation
	1s	2s	2p			
1H						$1s^1$
2He	↓					$1s^2$
3Li	↓					$1s^2 2s^1$
4Be	↓	↓				$1s^2 2s^2$
5B	↓	↓				$1s^2 2s^2 2p^1$
6C	↓	↓				$1s^2 2s^2 2p^2$
7N	↓	↓				$1s^2 2s^2 2p^3$
8O	↓	↓	↓			$1s^2 2s^2 2p^4$
9F	↓	↓	↓	↓		$1s^2 2s^2 2p^5$
10Ne	↓	↓	↓	↓	↓	$1s^2 2s^2 2p^6$

จะเห็นว่าเมื่อ Ne อิเล็กตรอนที่เติมใน $n = 1$ (Kshell) และ $n = 2$ (Lshell) เต็มหมดแล้ว ดังนั้นอะตอมของธาตุต่อมาคือ ธาตุในคาบที่ 3 (Na \rightarrow Ar) โดยที่ Na จะมีการจัดอิเล็กตรอนเป็น $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ เนื่องจากอิเล็กตรอน 10 ตัวแรกมีการจัดเหมือนของ Ne จึงมักนิยมเขียนย่อเป็น [Ne] $3s^1$ สำหรับอะตอมธาตุอื่น ๆ ที่มีจำนวนอิเล็กตรอนมากขึ้น อาจจะเขียนแกนกลางของธาตุโนเบิลแกสที่ใกล้เคียงกับอะตอมธาตุนั้น แล้วเติม configuration ที่สูงกว่าเพิ่มเท่านั้น เช่น ${}_{25}\text{Mn} = [\text{Ar}] 4s^2 3d^5$ เป็นต้น

ตารางที่ 3.6 การจัดเรียงอิเล็กตรอนของธาตุต่าง ๆ ในตารางธาตุ

Atomic number	Symbol	Electron configuration	Atomic number	Symbol	Electron configuration	Atomic number	Symbol	Electron configuration
1	H	1s ¹	37	Rb	[Kr]5s ¹	73	Ta	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ³
2	He	1s ²	38	Sr	[Kr]5s ²	74	W	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁴
3	Li	[He]2s ¹	39	Y	[Kr]5s ² 4d ¹	75	Re	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁵
4	Be	[He]2s ²	40	Zr	[Kr]5s ² 4d ²	76	Os	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁶
5	B	[He]2s ² 2p ¹	41	Nb	[Kr]5s ¹ 4d ⁴	77	Ir	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁷
6	C	[He]2s ² 2p ²	42	Mo	[Kr]5s ¹ 4d ⁵	78	Pt	[Xe]6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ⁹
7	N	[He]2s ² 2p ³	43	Tc	[Kr]5s ² 4d ⁵	79	Au	[Xe]6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ¹⁰
8	O	[He]2s ² 2p ⁴	44	Ru	[Kr]5s ¹ 4d ⁷	80	Hg	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰
9	F	[He]2s ² 2p ⁵	45	Rh	[Kr]5s ¹ 4d ⁸	81	Tl	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ¹
10	Ne	[He]2s ² 2p ⁶	46	Pd	[Kr]4d ¹⁰	82	Pb	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ²
11	Na	[Ne]3s ¹	47	Ag	[Kr]5s ¹ 4d ¹⁰	83	Bi	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ³
12	Mg	[Ne]3s ²	48	Cd	[Kr]5s ² 4d ¹⁰	84	Po	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ⁴
13	Al	[Ne]3s ² 3p ¹	49	In	[Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ¹	85	At	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ⁵
14	Si	[Ne]3s ² 3p ²	50	Sn	[Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ²	86	Rn	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ⁶
15	P	[Ne]3s ² 3p ³	51	Sb	[Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ³	a 7	Fr	[Rn]7s ¹
16	S	[Ne]3s ² 3p ⁴	52	Te	[Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁴	88	Ra	[Rn]7s ²
17	Cl	[Ne]3s ² 3p ⁵	53	I	[Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁵	89	Ac	[Rn]7s ² 6d ¹
18	Ar	[Ne]3s ² 3p ⁶	54	Xe	[Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁶	90	Th	[Rn]7s ² 6d ²
19	K	[Ar]4s ¹	55	Cs	[Xe]6s ¹	91	Pa	[Rn]7s ² 5f ² 6d ¹
20	Ca	[Ar]4s ²	56	Ba	[Xe]6s ²	92	U	[Rn]7s ² 5f ³ 6d ¹
21	Sc	[Ar]4s ² 3d ¹	57	La	[Xe]6s ² 5d ¹	93	Np	[Rn]7s ² 5f ⁴ 6d ¹
22	Ti	[Ar]4s ² 3d ²	58	Ce	[Xe]6s ² 4f ¹ 5d ¹	94	Pu	[Rn]7s ² 5f ⁶
23	V	[Ar]4s ² 3d ³	59	Pr	[Xe]6s ² 4f ³	95	Am	[Rn]7s ² 5f ⁷
24	Cr	[Ar]4s ¹ 3d ⁵	60	Nd	[Xe]6s ² 4f ⁴	96	Cm	[Rn]7s ² 5f ⁷ 6d ¹
25	Mn	[Ar]4s ² 3d ⁵	61	Pm	[Xe]6s ² 4f ⁵	97	Bk	[Rn]7s ² 5f ⁹
26	Fe	[Ar]4s ² 3d ⁶	62	Sm	[Xe]6s ² 4f ⁶	98	Cf	[Rn]7s ² 5f ¹⁰
27	Co	[Ar]4s ² 3d ⁷	63	Eu	[Xe]6s ² 4f ⁷	99	Es	[Rn]7s ² 5f ¹¹
28	Ni	[Ar]4s ² 3d ⁸	64	Gd	[Xe]6s ² 4f ⁷ 5d ¹	100	Fm	[Rn]7s ² 5f ¹²
29	Cu	[Ar]4s ¹ 3d ¹⁰	65	Tb	[Xe]6s ² 4f ⁹	101	Md	[Rn]7s ² 5f ¹³
30	Zn	[Ar]4s ² 3d ¹⁰	66	Dy	[Xe]6s ² 4f ¹⁰	102	No	[Rn]7s ² 5f ¹⁴
31	Ga	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ¹	67	Ho	[Xe]6s ² 4f ¹¹	103	Lr	[Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ¹
32	Ge	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ²	68	Er	[Xe]6s ² 4f ¹²	104	Unq	[Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ²
33	As	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ³	69	Tm	[Xe]6s ² 4f ¹³	105	Unp	[Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ³
34	Se	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁴	70	Yb	[Xe]6s ² 4f ¹⁴	106	Unh	[Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ⁴
35	Br	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁵	71	Lu	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹	107	Uns	[Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ⁵
36	Kr	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁶	72	Hf	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ²	108	Uno	[Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ⁶
						109	Uue	[Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ⁷

*The symbol [He] is called the helium core and represents 1s². [Ne] is called the neon core and represents 1s²2s²2p⁶. [Ar] is called the argon core and represents [Ne]3s²3p⁶. [Kr] is called the krypton core and represents [Ar]4s²3d¹⁰4p⁶. [Xe] is called the xenon core and represents [Kr]5s²4d¹⁰5p⁶. [Rn] is called the radon core and represents [Xe]6s²4f¹⁴5d¹⁰6p⁶.

3.18 สมบัติแม่เหล็กของธาตุ

การจัดเรียงอิเล็กตรอนลงในออร์บิทัลต่าง ๆ ที่เป็นไปตามกฎของฮุนด์นั้นได้รับการทดสอบยืนยันว่าถูกต้อง จากการวัดค่าสมบัติแม่เหล็กของธาตุ จำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยวในอะตอมไอออนหรือโมเลกุลสามารถหาได้จากการวัดค่าโมเมนต์แม่เหล็ก สารต่าง ๆ สามารถจำแนกออกได้ตามสมบัติความเป็นแม่เหล็ก คือพวก paramagnetic สารพวกนี้มีอิเล็กตรอนเดี่ยวอยู่ในออร์บิทัล ทำให้สามารถถูกดึงดูดในสนามแม่เหล็ก พวก ferromagnetic (รูปแบบหนึ่งของ paramagnetic) เช่นเหล็กและโคบอลต์ จะเกิดแรงดึงดูดอย่างแรงในสนามแม่เหล็ก สำหรับพวก diamagnetic จะเกิดแรงผลักล็กน้อยกับสนามแม่เหล็ก การมีสมบัติแม่เหล็กของอะตอมเกิดมาจากผล 2 ประการคือ การหมุนของอิเล็กตรอนเดี่ยว และการโคจรของอิเล็กตรอนรอบนิวเคลียส (ผลอันหลังนี้มีความสำคัญน้อยมาก) เนื่องจากอิเล็กตรอนมีประจุลบและหมุนรอบตัวเอง จึงมีพฤติกรรมคล้ายแท่งแม่เหล็กเล็ก ๆ ถ้าอิเล็กตรอน 2 ตัวอยู่ในออร์บิทัลเดียวกันจะจับคู่กันโดยมีทิศทางการหมุนต่างกัน สนามแม่เหล็กจะหักล้างกัน ทำให้ค่าโมเมนต์แม่เหล็กเป็นศูนย์ อะตอมมีสมบัติเป็น diamagnetic แต่ถ้าอะตอมใดที่ออร์บิทัลมีอิเล็กตรอนเดี่ยวอยู่ในออร์บิทัลต่าง ๆ มากจะทำให้อะตอมมีสมบัติแบบ paramagnetic และมีค่าโมเมนต์แม่เหล็กสูง

ค่าโมเมนต์แม่เหล็กของสารหาได้จากสูตร

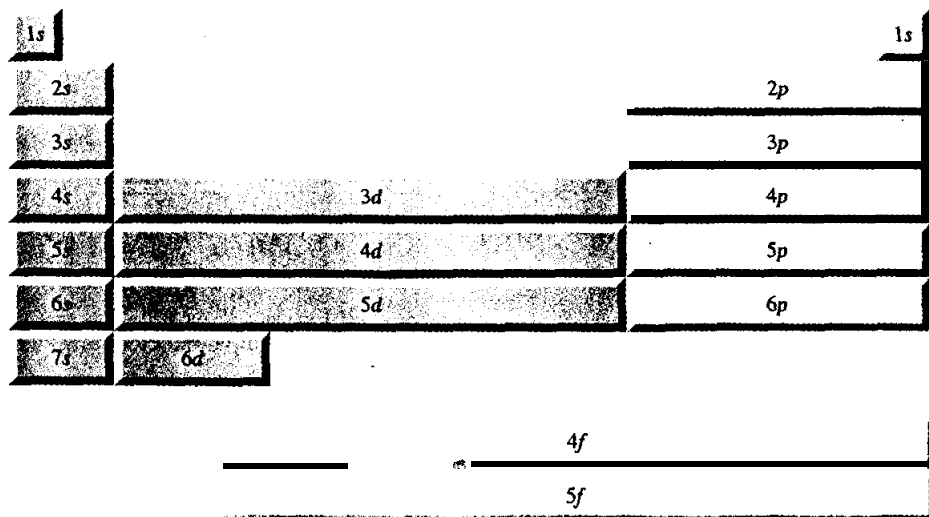
$$\mu = \sqrt{n(n+2)}$$

μ = โมเมนต์แม่เหล็ก หน่วย Bohr magneton (B.M.)

n = จำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยว

3.19 การจัดเรียงอิเล็กตรอนและตารางธาตุ

จากการจัดเรียงอิเล็กตรอนในอะตอมของธาตุต่าง ๆ ดังตารางที่ 3.6 ซึ่งแสดงการจัดเรียงของอิเล็กตรอนในออร์บิทัลที่มีพลังงานสูงเพิ่มขึ้นจากแกนของธาตุโนเบิลแก๊ส เช่น $_{11}\text{Na} = [\text{Ne}]3s^1$, $_{13}\text{Al} = [\text{Ne}]3s^23p^1$, $_{21}\text{Sc}[\text{Ar}]4s^23d^1$, $_{31}\text{Ga}[\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^1$, $_{63}\text{Eu}[\text{Xe}]6s^24f^7$ เป็นต้น พบว่ามีความสัมพันธ์กับตำแหน่งของธาตุในตารางธาตุ โดยสามารถแบ่งตารางธาตุออกเป็นส่วน ๆ ได้ 4 ส่วน ดังรูปที่ 3.24 คือ s-block, p-block, d-block และ f-block



รูปที่ 3.24 การแบ่งธาตุเป็นกลุ่ม s, p, d และ f ตามลักษณะการบรรจุอิเล็กตรอนในออร์บิทัล

ธาตุในกลุ่ม s-block และ p-block (ตระกูลหมู่ A, หรือ (Representative) เลขควอนตัมหลักของอิเล็กตรอนจะตรงกับเลขของคาบ (period) สำหรับกลุ่ม d-block (ตระกูลหมู่ B หรือ Transition) และกลุ่ม f-block (Inner transition) เลขควอนตัมหลักของอิเล็กตรอนจะตรงกับเลขของคาบลบ 1 และ 2 ตามลำดับ คือ $(n-1)$ และ $(n-2)$ จากตารางธาตุแบบ long form ที่ใช้กันในปัจจุบัน เราจะพิจารณาการจัดเรียงอิเล็กตรอนของธาตุต่างๆ ตามตารางธาตุ ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

ในคาบแรก ประกอบด้วยธาตุเพียง 2 ธาตุ คือ H และ He จัดเป็นธาตุใน s-block มีอิเล็กตรอนจัดเรียงแบบ $1s^1$ และ $1s^2$ ตามลำดับ

คาบที่สอง เริ่มจาก Li($1s^2 2s^1$) และ Be ($1s^2 2s^2$) ทั้งคู่มียอิเล็กตรอนบรรจุใน 2s-ออร์บิทัล อีก 6 ธาตุที่เหลือในคาบนี้คือ B($1s^2 2s^2 2p^1$) ถึงโนเบิลแก๊ส Ne($1s^2 2s^2 2p^6$) มีการเติมอิเล็กตรอนเพิ่มขึ้นทีละตัวใน 2p-ออร์บิทัล

คาบที่สาม เป็นไปในลักษณะแบบเดียวกับคาบที่ 2 คือธาตุใน s-block ได้แก่ Na ($[\text{Ne}]3s^1$) และ Mg($[\text{Ne}]3s^2$) โดย p-block เริ่มจาก Al($[\text{Ne}]3s^2 3p^1$) จนถึง Ar($[\text{Ne}]3s^2 3p^6$)

คาบที่สี่ ในคาบนี้ระดับพลังงานของออร์บิทัลเริ่มมีการซ้อนทับกัน (overlap) เนื่องจากระดับพลังงานใกล้เคียงกัน ธาตุสองตัวแรกของคาบนี้คือ K($Z=19$) และ Ca($Z=20$) มีอิเล็กตรอนจัดเรียงแบบ $[\text{Ar}]4s^1$ และ $[\text{Ar}]4s^2$ ตามลำดับ จัดเป็นกลุ่ม s-block ธาตุตัวต่อไปคือ Sc($Z=21$) มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ $[\text{Ar}]3d^1 4s^2$ โดยอิเล็กตรอนเริ่มบรรจุลงใน 3d-ออร์บิทัลทีละตัวจนครบ 10 ตัวในธาตุ Zn($Z=30$) มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ $[\text{Ar}]4s^2 3d^{10}$ ซึ่ง

เป็นธาตุกลุ่ม d-block และนับเป็นอนุกรมแรกของธาตุทรานสิชัน (หรือธาตุตระกูล B) เมื่อ d-ออร์บิทัลบรรจุเต็มแล้ว ธาตุตัวต่อมาก็คือ Ga(Z=31) อิเล็กตรอนจึงบรรจุลงใน 4p subshell จนจบคาบที่ 4 ที่ธาตุ Kr[Z=36...[Ar]3d¹⁰4s²4p⁶]

คาบที่ห้า เริ่มจาก Rb(Z=37...[Kr]5s¹) และ Sr(Z=38...[Kr]5s²) จากนั้นจึงเป็นอนุกรมที่สองของธาตุทรานสิชันมีการเติมอิเล็กตรอนลงใน 4 d subshell ทีละตัวเริ่มจาก Y (Z=39...[Kr]4d¹5s²) จนถึง Cd(Z=48...[Kr]4d¹⁰5s²) และปิดท้ายคาบที่ 5 ด้วยการเติมอิเล็กตรอนลงใน 5p-subshell ในธาตุจาก In(Z=49) ถึง Xe(Z=54...[Kr]4d¹⁰5s²5p⁶) มีข้อสังเกตว่าในคาบที่ 5 นี้ 4f-subshell ยังว่างไม่มีอิเล็กตรอนบรรจุเลย

ในคาบที่ 6 นี้ เริ่มมีความยุ่งยากซับซ้อนขึ้น เนื่องจากออร์บิทัลมีการซ้อนทับกันมากขึ้น เริ่มจากธาตุ 2 ตัวแรกใน s-block คือ Cs(Z=55...[Xe]6s¹) และ Ba(Z=56...[Xe]6s²) ต่อจากนั้นก็เริ่มแปรผันไปจากหลักเอาฟาวเนื่องจากระดับพลังงานของ 4f และ 5d subshell ใกล้เคียงกันมาก อิเล็กตรอนตัวต่อมา (ของ La Z=57) ถูกบรรจุลงใน 5d-subshell (ดังนั้น La จึงเป็นทรานสิชัน) แต่อิเล็กตรอนตัวถัดไป (ของ Ce Z=58) ถูกเติมลงใน 4f subshell โดยที่อิเล็กตรอนที่บรรจุอยู่แล้ว 1 ตัวใน 5d subshell จะกลับมารู้อยู่ใน 4f อีก ดังนั้นการจัดเรียงอิเล็กตรอนของ La จึงเป็น...[Xe]4f⁰5d¹6s² และ Ce เป็น [Xe]4f²5d⁰6s² สำหรับธาตุที่ 58-70(Ce-Yb) อิเล็กตรอนถูกบรรจุลงใน 4f-subshell ธาตุเหล่านี้มีชื่อเรียกว่าธาตุกลุ่ม innertransition เนื่องมาจากลักษณะของการบรรจุอิเล็กตรอนนั้นเป็นการเติมในวงชั้นในคือชั้นที่ 3 จากวงนอกสุด ต่อมาเมื่ออิเล็กตรอนบรรจุใน 4f-subshell จนเต็มครบ 14 ตัวแล้ว อิเล็กตรอนตัวต่อมาก็เติมลงใน 5d-subshell ดังนั้น Lu(Z=71) จึงมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ [Xe]4f¹⁴5d¹6s² และอิเล็กตรอนจะถูกบรรจุใน 5d-subshell จนเต็มครบธาตุอนุกรมทรานสิชันอนุกรมที่ 3 คือ Hg(Z=80...[Xe]4f¹⁴5d¹⁰6s²) และจากนั้นอิเล็กตรอนจะบรรจุลงใน 6p subshell จากธาตุที่ 81 (Tl)-86(Rn) จนจบคาบที่ 6

สำหรับคาบที่ 7 เป็นคาบที่ยังไม่สมบูรณ์ และมีธาตุจำนวนมากที่ไม่พบในธรรมชาติ แต่สามารถสร้างขึ้นได้จากปฏิกิริยานิวเคลียร์ในห้องทดลอง โดยทั่วไปรูปแบบการจัดเรียงอิเล็กตรอนของธาตุในคาบนี้คล้ายกับในคาบที่ 6 เริ่มจากธาตุที่ 87 (Fr) และ 88(Ra) อิเล็กตรอนเติมใน 7s-subshell ธาตุที่ 89(Ac) อิเล็กตรอนบรรจุใน 6d-subshell ธาตุที่ 90(Th) ถึง 103(Lr) ซึ่งเป็นอนุกรมที่ 2 ของ inner transition อิเล็กตรอนบรรจุลงใน 5f subshell และธาตุทรานสิชัน 104,105 และ 106 อิเล็กตรอนเติมลงใน 6d subshell ในความจริงการจัดเรียงอิเล็กตรอนในอะตอมของธาตุบางธาตุในคาบที่ 7 นี้ อาจแบ่งผันไปบ้างจากการจัดเรียงตามหลักการของเอาฟฟาว

จากการจัดเรียงของอิเล็กตรอนของธาตุในคาบต่าง ๆ ตามตารางธาตุที่กล่าวมา ถ้าเราพิจารณาการจัดเรียงอิเล็กตรอนของธาตุที่อยู่ในหมู่เดียวกัน จะเห็นว่ามีลักษณะการจัดเรียงของอิเล็กตรอนในวงนอกสุด (valence shell, อิเล็กตรอนในชั้นนี้เรียกว่าวาเลนซ์อิเล็กตรอน) คล้ายคลึงกัน เช่น ธาตุหมู่ IA (Li Na K Rb Cs Fr) มีอิเล็กตรอน 1 ตัวอยู่ใน s-ออร์บิทัล (แต่ลำดับคาบต่างกัน) ซึ่งเป็นวงนอกสุด หมู่ IIA(Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) มีอิเล็กตรอน 2 ตัวอยู่เต็มใน s-ออร์บิทัล ส่วนหมู่ IIIA (B,Al,Ga,In,Tl) มีอิเล็กตรอน 1 ตัวใน p-ออร์บิทัล (ต่อจาก 2s ที่เต็ม) จากความคล้ายคลึงกันนี้ทำให้ธาตุต่าง ๆ ที่อยู่ในหมู่เดียวกันมีสมบัติทางกายภาพและทางเคมีบางประการคล้ายคลึงกัน ในตารางธาตุ ธาตุที่เป็นสมาชิกในธาตุตระกูลหมู่ A จำนวนวาเลนซ์อิเล็กตรอนจะเท่ากับเลขของหมู่ ส่วนธาตุทรานสิชันเป็นธาตุที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนอยู่ใน d-ออร์บิทัล ฯลฯ

แบบฝึกหัด

ก. คำถามหลักการทั่วไป

- 1) ก่อนคริสตศักราช นักปราชญ์ชาวกรีกมีแนวความคิดอย่างไรเกี่ยวกับสสาร
- 2) สาระสำคัญของทฤษฎีอะตอมดาลตัน
- 3) รังสีแคโทดที่เปล่งจากหลอดรังสีแคโทดมีสมบัติอย่างไร
- 4) เจ. เจ. ทอมสัน ทำการทดลองศึกษารังสีแคโทดอย่างไรและได้ผลอะไร
- 5) ผลการทดลอง Millikan oil drop experiment
- 6) รังสีอะโนดหรือ canal ray คืออะไร และมีอะไรเป็นองค์ประกอบ ใครเป็นผู้ค้นพบ
- 7) ใครเป็นผู้ค้นพบนิวตรอน ให้แสดงปฏิกิริยาที่ค้นพบด้วย
- 8) รูปแบบจำลองอะตอมของทอมสันเป็นอย่างไร และใครเป็นผู้ล้มล้างความเชื่อนี้ เพราะเหตุใด
- 9) รูปแบบจำลองอะตอมของรัทเทอร์ฟอร์ดเป็นอย่างไร และสอดคล้องกับทฤษฎี Classical Electrodynamics หรือไม่ เพราะเหตุใด
- 10) ทฤษฎีควอนตัมแสงกล่าวอย่างไร และแตกต่างกับทฤษฎีแสง (เก่า) อย่างไร
- 11) สเปกตรัมชนิดเส้นคืออะไร แตกต่างกับสเปกตรัมชนิดต่อเนื่องอย่างไร ถ้าพิจารณาในแง่โครงสร้าง การพบสเปกตรัมชนิดเส้นมีความสำคัญอย่างไร
- 12) ทฤษฎีอะตอมของบอร์ จงแสดงสมการที่บอร์ใช้หาพลังงานของอิเล็กตรอนและตำแหน่งของอิเล็กตรอนในอะตอม และเหตุใดทฤษฎีอะตอมของบอร์จึงล้มเลิกไป
- 13) จงเปรียบเทียบสเปกตรัมของพลังงานใน Lyman series และ Balmer series ในประเด็นต่อไปนี้ 1) แหล่งที่มาของสเปกตรัมพลังงาน 2) ชนิดของสเปกตรัมพลังงาน
- 14) เหตุใดเราจึงไม่สามารถสังเกตเห็นสมบัติทางคลื่นของสารที่มีขนาดใหญ่ เช่น ลูกปิงปองหรือลูกบิลเลียด
- 15) ระดับพลังงาน (subshell) คือ s, p, d, f, g, h มีจำนวนอิเล็กตรอนได้อย่างมากที่สุดเท่าใด ถ้าระดับพลังงานหลัก (n) มีระดับพลังงานย่อย h ค่า n ต่ำที่สุดต้องเป็นเท่าใด
- 16) 1s และ 2s ออร์บิทัลเหมือนกันหรือต่างกันอย่างไร และแตกต่างกับ 2p อย่างไร
- 17) Pauli exclusion principle คืออะไร
- 18) Aufbau principle หรือ Hund's rule มีสาระสำคัญอย่างไร

ข. คำถามเกี่ยวกับสมบัติของแสง ทฤษฎีอะตอมของบอร์

- 19) แสงสีแดงมีพลังงานโฟตอน (สูงหรือต่ำกว่า) แสงสีน้ำเงิน (ตอบ $\nu_{\text{ด}} < \nu_{\text{น.ง.}}$)
- 20) ตามทฤษฎีอะตอมของบอร์ อิเล็กตรอนในอะตอมมีการเคลื่อนที่แบบใด และจะเกิดอะไรขึ้นเมื่อให้พลังงานแก่อะตอม (ตอบ orbit, อะตอมดูดกลืนโฟตอน ทำให้อิเล็กตรอนย้ายไประดับที่มีวงโคจรโตขึ้น)
- 21) ถ้าอิเล็กตรอนตัวหนึ่งเคลื่อนที่จาก 1s ไปยัง 2s orbital พลังงานของอิเล็กตรอนจะเป็นอย่างไร (ตอบ เพิ่มขึ้น)
- 22) สถานีวิทยุภาค FM มีกำลังส่งด้วยความถี่ 98.6 MHz จงคำนวณหาความยาวคลื่น (ตอบ 3.04 m)
- 23) รังสีแกมมาจาก ^{60}Co ใช้รักษาโรคมะเร็ง ถ้ารังสีนี้มีความถี่ $2.83 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ จงคำนวณหาความยาวคลื่น (ในหน่วย m, Å)
- 24) คลื่นวิทยุที่มีความถี่ $6.00 \times 10^2 \text{ m}$ ใช้สื่อสารกับยานอวกาศที่โคจรนอกโลก
ก) จงคำนวณหาความถี่ของคลื่นวิทยุนี้ (ตอบ $5.00 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$)
ข) ถ้าส่งข่าวสารจากโลกไปยังยานอวกาศที่ดาวอังคาร ซึ่งมีระยะทาง 8×10^8 เมตร ถามว่าจะใช้เวลานานเท่าใด (ตอบ 4.4 นาที)
- 25) จงคำนวณหาพลังงานของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ที่มีความยาวคลื่นต่อไปนี้ (ในหน่วย J/photon และ kJ/mol)
ก) แสงสีเขียว-น้ำเงิน, 490.6 nm (ตอบ $2.438 \times 10^2 \text{ kJ/mol}$)
ข) รังสีเอกซ์, 25.5 nm (ตอบ $4.69 \times 10^3 \text{ kJ/mol}$)
ค) ไมโครเวฟมีความถี่ $2.5437 \times 10^{10} \text{ Hz}$ (ตอบ 0.1015 kJ/mol)
- 26) เมื่อฉายแสงที่มีความถี่ $1.30 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ ไปยังผิวหน้าโลหะ Cs ทำให้อิเล็กตรอนถูกสกัดออกมาจากโลหะ มีพลังงานจลน์สูงสุดเท่ากับ $5.2 \times 10^{-19} \text{ J}$ จงคำนวณหา
ก) ความยาวคลื่นของแสงนี้ (ตอบ 231 nm)
ข) พลังงานยึดเหนี่ยว (B.E.) ของอิเล็กตรอนในโลหะ Cs (ตอบ $3.4 \times 10^{-19} \text{ J}$)
ค) ความยาวคลื่นสูงสุดที่จะสกัดให้อิเล็กตรอนออกมาจากโลหะ (ตอบ 580 nm)
- 27) เมื่อฉายแสงที่มีความยาวคลื่น 2.50×10^{-7} เมตร กระแทบผิวหน้าโลหะ Cr ในหลอดสุญญากาศ ถ้า Work function ของ Cr มีค่า $7.21 \times 10^{-19} \text{ J}$ จงคำนวณหา
ก) พลังงานสูงสุดของ Photo electron (ตอบ $7.4 \times 10^{-20} \text{ J}$)
ข) ความเร็วของ Photo electron ที่มีพลังงานจลน์สูงสุด (ตอบ $4.0 \times 10^5 \text{ m/s}$)

- 28) จากทฤษฎีอะตอมของบอร์
- จงคำนวณหารัศมีและพลังงานของไอออน ${}_5\text{B}^{4+}$ ที่ $n=3$ (ตอบ $r_3 = 0.0952 \text{ nm}$; $E_3 = -6.06 \times 10^{-18} \text{ J}$)
 - พลังงานที่ใช้เพื่อทำให้อิเล็กตรอนที่ระดับนี้หลุดออกไปจาก 1 โมลของไอออน B^{4+} (ตอบ $3.65 \times 10^3 \text{ kJ/mol}$)
 - จงคำนวณหาความถี่และความยาวคลื่นของแสงที่เปล่งออกมาเมื่ออิเล็กตรอนย้ายระดับจาก $n=3$ มาถึง $n=2$ (ตอบ $\nu = 1.14 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$; $\lambda = 26.3 \text{ nm}$)
- 29) แสงเรเซอร์ของไอออน Ar มีเส้น emission หลักอยู่ที่เส้น 488 nm และ 514 nm ภายหลังจากเปล่งแสงออกมาแล้ว Ar^+ อยู่ที่ระดับพลังงาน $2.76 \times 10^{-18} \text{ J}$; จากสถานะพื้น
- จงคำนวณหาพลังงาน (J) ของเส้นสเปกตรัมทั้งสอง ($E_{488} = 4.0710^{-19} \text{ J}$; $E_{514} = 2.153 \times 10^{-18} \text{ J}$)
 - จงเขียนแผนผังแสดงระดับพลังงาน (J/atom) อธิบายเรื่องดังกล่าวข้างต้น
 - จงหาความถี่และความยาวคลื่นของแสงที่เปล่งออกมาเมื่อ Ar^+ กลับสู่ระดับสถานะพื้น (ตอบ $\nu = 4.13 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$; $\lambda = 71.9 \text{ nm}$)
- ค) คำถามเกี่ยวกับทฤษฎีกลศาสตร์ของคลื่นและการจัดเรียงอิเล็กตรอนในอะตอม
- 30) จงคำนวณหาความยาวคลื่นเดอบรอยล์ดังต่อไปนี้
- อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ด้วยความเร็ว $1.00 \times 10^3 \text{ m/s}$ (ตอบ $7.27 \times 10^{-7} \text{ m}$)
 - โปรตอนเคลื่อนที่ด้วยความเร็ว $1.00 \times 10^3 \text{ m/s}$ (ตอบ $3.96 \times 10^{-10} \text{ m}$)
 - ลูกเบสบอลมวล 200 กรัมเคลื่อนที่ด้วยความเร็ว 75 km/hr (ตอบ $1.59 \times 10^{-34} \text{ m}$)
- 31) ก) ถ้าอิเล็กตรอนตัวหนึ่ง เราทราบตำแหน่งที่อยู่ 10^9 A (หรือ $1 \times 10^{-9} \text{ m}$) จงหาอัตราความเร็วของอิเล็กตรอนนี้ (ตอบ $5.8 \times 10^4 \text{ m/s}$)
- ข) คำนวณเช่นเดียวกับข้อ ก) ถ้าเป็นอะตอมฮีเลียม (ตอบ 7.9 m/s)
- 32) ไม่มีวัตถุใดๆ ที่เคลื่อนที่ได้เร็วกว่าความเร็วแสง คือ $3 \times 10^8 \text{ m/s}$
- จงหาตำแหน่งของอิเล็กตรอนที่มีความเร็วแสง
 - จงหาตำแหน่งของอะตอมฮีเลียมที่มีความเร็วแสง

33) ชุดเลขควอนตัมข้อใดที่สอดคล้องกับอิเล็กตรอนตัวหนึ่ง สำหรับข้อใดไม่สอดคล้องจงให้เหตุผล

	n	l	m	s		n	l	m	s
ก)	2	2	1	$\frac{1}{2}$	ข)	3	1	0	$-\frac{1}{2}$
ค)	5	1	2	$\frac{1}{2}$	ง)	4	-1	0	$\frac{1}{2}$

34) จากชุดเลขควอนตัมต่อไปนี้ ข้อใดไม่ถูกต้องเพราะเหตุใด

	n	l	m		n	l	m
ก)	3	2	-1	ข)	2	3	-1
ค)	3	0	+1	ง)	6	2	-1
จ)	4	4	+4	ฉ)	4	3	-1

35) จากชุดเลขควอนตัมในแต่ละข้อใด จงหาค่าเลขควอนตัมที่หายไป

	n	l	m
ก)	3	1	?
ข)	4	?	-1
ค)	?	1	+1

36) เกี่ยวกับ subshell และ orbitals ให้ตอบคำถามต่อไปนี้

- ก) จำนวน subshell ที่พบในระดับ n=4
- ข) จงให้ชื่อ subshell ที่มีในระดับ n=3
- ค) จำนวน orbital ที่มีค่า n=4, l=3
- ง) จำนวน orbital ทั้งหมดในระดับ n=4

37) จงให้สัญลักษณ์สำหรับออร์บิทัลที่มีชุดเลขควอนตัมดังต่อไปนี้

- ก) n=4, l=1, ข) n=2, l=0 ค) n=6, l=3 ง) n=7, l=4

38) สัญลักษณ์ออร์บิทัลในข้อใดถูกต้องและข้อใดไม่ถูกต้อง เพราะอะไร

- ก) 1d ข) 2d ค) 3d ง) 4d จ) 3f ฉ) 4f

39) จงเขียน electron configuration ของธาตุดังต่อไปนี้

- ก) $_{16}\text{S}$ ข) $_{24}\text{Cr}$ ค) $_{30}\text{Zn}$ ง) $_{38}\text{Sr}$ จ) $_{18}\text{Ar}$ ฉ) $_{55}\text{Cs}$

40) ธาตุต่อไปนี้ ถามว่ามีอิเล็กตรอนกี่ตัวใน d-orbital และคำนวณหาโมเมนต์แม่เหล็ก (เป็น Bohr magneton, B.m) และบอกสมบัติแม่เหล็กของแต่ละธาตุ

- ก) $_{35}\text{Y}$ ข) $_{38}\text{Sr}$ ค) $_{40}\text{Zr}$ ง) $_{48}\text{Cd}$ จ) $_{25}\text{Mn}$