

บทที่ 8

โครงสร้างและสเปกตรัมของอะตอมที่มีอิเล็กตรอนหลายตัว

วัตถุประสงค์

หลังจากศึกษาบทที่ 8 แล้ว นักศึกษาสามารถ

- 1) อธิบายหลักการกีดกันของเพาลีได้
- 2) เขียนระดับชั้นย่อยที่บรรจุอิเล็กตรอนในอะตอมได้
- 3) หาโมเมนต์แม่เหล็กที่เกิดขึ้นเนื่องจากอิเล็กตรอนเคลื่อนที่รอบนิวเคลียสได้
- 4) หาพลังงานของอะตอมที่เปลี่ยนไปเมื่ออะตอมอยู่ในสนามแม่เหล็กความเข้มสม่ำเสมอได้
- 5) อธิบายการทดลองของสเตอร์น-เกอร์ลาชได้
- 6) ทำแบบฝึกหัดได้อย่างน้อย 6 ข้อ

8.1 บทนำ

ในบทที่ 5 และ 7 เราได้กล่าวถึง แบบต่าง ๆ ของอะตอมไฮโดรเจน 3 แบบ คือ (1) แบบของบอร์ (2) แบบของบอร์-ซอมเมอร์เฟลด์ (3) แบบกลศาสตร์ควอนตัม แบบของบอร์-ซอมเมอร์เฟลด์ ซึ่งพัฒนาขึ้นมาจากแบบบอร์นั้น เมื่อนำไปใช้กับอะตอมอื่นนอกจากไฮโดรเจนปรากฏว่าล้มเหลว สำหรับแบบกลศาสตร์ควอนตัมที่ได้รับการพัฒนาขึ้น ปรากฏว่าเป็นแบบเดียวที่ใช้ได้เมื่อศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างและสเปกตรัมของอะตอมที่มีอิเล็กตรอนหลายตัว อย่างไรก็ตาม ความยุ่งยากในเชิงปฏิบัติเมื่อใช้แบบควอนตัม คือ ผลลัพธ์ที่ได้ทั้งหมดต้องถูกแปลความหมายในเทอมของความน่าจะเป็นซึ่งไม่สามารถช่วยเราได้มากนักเกี่ยวกับรูปแบบที่ดีของโครงสร้างอะตอม เมื่อเทียบกับแบบของบอร์-ซอมเมอร์เฟลด์ ที่สมมติว่าอิเล็กตรอนเคลื่อนที่เป็นวงรีรอบนิวเคลียส จะเห็นว่านิภาพได้ง่าย ดังนั้นถึงแม้เราจะใช้แบบกลศาสตร์ควอนตัมในการคำนวณค่าต่าง ๆ แต่ในบางครั้งเราจะใช้แบบของบอร์-ซอมเมอร์เฟลด์ เมื่อเราต้องการให้เห็นภาพอย่างง่าย ๆ

สมการคลื่นชโรดิงเงอร์สามารถแก้ปัญหาของอะตอมไฮโดรเจนได้โดยตรง แต่สำหรับอะตอมที่มีอิเล็กตรอนหลายตัว สมการคลื่นชโรดิงเงอร์ไม่สามารถแก้ปัญหาได้โดยตรง เพราะต้องใช้คณิตศาสตร์ที่ยุ่งยากมาก เพื่อให้การแก้ปัญหาง่ายขึ้นจึงใช้วิธีการประมาณรายละเอียดต่าง ๆ ของวิธีการประมาณจะไม่กล่าวถึงในที่นี้

8.2 หลักการกีดกันของเพาลีและโครงรูปอิเล็กตรอน

ก่อนที่จะเรามาศึกษาเกี่ยวกับสเปกตรัมของอะตอมที่มีอิเล็กตรอนหลายตัว เราควรจะเข้าใจเกี่ยวกับโครงรูปอิเล็กตรอน (electron configuration) ในอะตอม อิเล็กตรอนทุกตัวเหมือนกันทั้งประจุมวลและสปิน ดังนั้นอะตอมจึงเปรียบเสมือนกับระบบที่ประกอบด้วยอนุภาคจำนวนมากที่เหมือนกันและไม่สามารถจำหน้าได้ (identical and indistinguishable) ตำแหน่งของอิเล็กตรอนในอะตอมกำหนดด้วยโคออร์ดิเนต 3 ตัว x, y, z (หรือ r, θ, ϕ) และสถานะสปิน m_s ($m_s = +\frac{1}{2}$ คล้องจองกับชี้ขึ้น $m_s = -\frac{1}{2}$ คือชี้ลง) เราจะได้ข้อมูลเดียวกัน ถ้าเรากำหนดสถานะของอิเล็กตรอนด้วยเลขควอนตัม n, ℓ, m_ℓ แทนที่จะระบุด้วย r, θ และ ϕ ด้วยเหตุนี้สถานะควอนตัมของอิเล็กตรอนในอะตอมจึงระบุด้วยเซตของเลขควอนตัม 4 ตัว คือ n, ℓ, m_ℓ และ m_s (หรือเซตอีกเซตหนึ่งของเลขควอนตัม 4 ตัวคือ n, ℓ, j, m_j)

อะตอมทั้งหลายไม่ว่าจะมีอิเล็กตรอนตัวเดียวหรือหลายตัวจะมีสถานะพื้น ซึ่งเป็นสถานะที่มีพลังงานต่ำสุด อะตอมไฮโดรเจนมีสถานะพื้นเป็น $1s$ สำหรับอะตอมที่มีอิเล็กตรอน

หลายตัว อิเล็กตรอนเหล่านี้จะไปออกกันอยู่ที่สถานะ s ทั้งหมดได้หรือไม่ จากการศึกษาคุณสมบัติทางเคมีของสาร แสดงว่าไม่น่าเป็นไปได้ เช่น ธาตุ ฟลูออรีน นีออน และโซเดียม มีเลขอะตอมเป็น 9, 10 และ 11 ตามลำดับ ธาตุทั้งสามมีคุณสมบัติทางเคมีแตกต่างกันอย่างมาก ทั้ง ๆ ที่มีเลขอะตอมต่างกันเล็กน้อย ในปี ค.ศ.1925 เพาลี (Pauli) ได้ให้ความกระจ่างเกี่ยวกับเรื่องนี้โดยเสนอว่า “อะตอมที่มีอิเล็กตรอนหลาย ๆ ตัว จะไม่มีอิเล็กตรอนตัวใดตัวหนึ่งตั้งแต่ 2 ตัวขึ้นไป อยู่ในสถานะควอนตัมเดียวกันได้” สำหรับสถานะควอนตัมเดียวกัน ในที่นี้หมายถึงสถานะที่มีเซตของเลขควอนตัม 4 ตัว (n, ℓ, m_ℓ, m_s) หรือ (n, ℓ, j, m_j) เซตเดียวกัน หลักการดังกล่าว เรียกว่า หลักการกีดกันของเพาลี (Pauli's exclusion principle) หลักการนี้ทำให้เกิดความเข้าใจในโครงสร้างของอะตอมที่มีอิเล็กตรอนหลาย ๆ ตัว ซึ่งเพาลีได้สรุปมาจากการศึกษาสเปกตรัมของอะตอม

พิจารณาความหมายของหลักการกีดกันของเพาลีในกลศาสตร์ควอนตัม เพื่อให้ง่ายขึ้นจะศึกษาระบบของอนุภาค 2 ตัวที่ไม่มีอันตรกิริยาต่อกันโดยที่อนุภาคทั้งสองเหมือนกัน และไม่สามารถจำหน้าได้ ให้อนุภาค 1 อยู่ในสถานะควอนตัมที่แทนด้วย α ฟังก์ชันคลื่นคือ $\Psi_\alpha(1)$ ให้อนุภาค 2 อยู่ในสถานะควอนตัม β ฟังก์ชันคลื่นคือ $\Psi_\beta(2)$ และฟังก์ชันคลื่นของระบบคือ

$$\Psi_{\alpha\beta}(1, 2) = \Psi_\alpha(1) \Psi_\beta(2) \quad (8.1)$$

ถ้าตำแหน่งของอนุภาค 2 ตัวนี้สลับเปลี่ยนกัน ฟังก์ชันคลื่นใหม่ คือ

$$\Psi_{\alpha\beta}(2, 1) = \Psi_\alpha(2) \Psi_\beta(1) \quad (8.2)$$

เนื่องจากอนุภาคทั้งสองเหมือนกัน การสลับเปลี่ยนตำแหน่ง ไม่ควรทำให้ความน่าจะเป็นต่างกัน ดังนั้น

$$|\Psi_{\alpha\beta}(1, 2)|^2 = |\Psi_{\alpha\beta}(2, 1)|^2 \quad (8.3)$$

หมายความว่าฟังก์ชันคลื่นอาจสมมาตร ถ้า

$$\Psi_{\alpha\beta}(2, 1) = +\Psi_{\alpha\beta}(1, 2) \quad (8.4)$$

หรือฟังก์ชันคลื่นอาจไม่สมมาตร ถ้า

$$\Psi_{\alpha\beta}(2, 1) = -\Psi_{\alpha\beta}(1, 2) \quad (8.5)$$

สมการข้างต้นแสดงว่าฟังก์ชันคลื่นสมมาตรจะไม่เปลี่ยนเครื่องหมายเมื่ออนุภาคทั้งสองสลับเปลี่ยนตำแหน่งกัน แต่ฟังก์ชันคลื่นไม่สมมาตรนั้นเปลี่ยนเครื่องหมาย เนื่องจากอนุภาคทั้งสองเหมือนกันไม่สามารถจำหน้าตาได้ ดังนั้นในขณะใดขณะหนึ่งเราจึงไม่ทราบว่ากำลังใช้ $\Psi_{\alpha\beta}(1, 2)$ หรือ $\Psi_{\alpha\beta}(2, 1)$ กับระบบนี้อยู่ เพราะโอกาสของทั้งสองกรณีนั้นเท่ากัน การใช้ผลรวมเชิงเส้นของฟังก์ชันไอเกนทั้งสองจะเป็นการบรรยายที่ถูกต้องว่า การรวมเชิงเส้นของฟังก์ชันไอเกนทั้งสองนี้มีสองแบบคือ ได้ฟังก์ชันคลื่นสมมาตร Ψ_s โดยที่

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi_{\alpha\beta}(1,2) + \Psi_{\alpha\beta}(2,1)] \quad (8.6)$$

และ Ψ_A เป็นฟังก์ชันคลื่นไม่สมมาตร เมื่อ

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi_{\alpha\beta}(1,2) - \Psi_{\alpha\beta}(2,1)] \quad (8.7)$$

ทั้ง Ψ_S และ Ψ_A เป็นคำตอบของสมการคลื่นชโรดิงเงอร์เช่นกัน ถ้าให้อนุภาคทั้งสองอยู่ในสถานะเดียวกัน คือ $\alpha = \beta$ จากสมการ (8.7) จะได้

$$\begin{aligned} \Psi_A &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi_{\alpha\alpha}(1,2) - \Psi_{\alpha\alpha}(2,1)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi_\alpha(1) \Psi_\alpha(2) - \Psi_\alpha(2) \Psi_\alpha(1)] \\ &= 0 \end{aligned}$$

ดังนั้นสำหรับ Ψ_A ที่ไม่เป็นศูนย์จะได้ $\alpha \neq \beta$ หมายความว่าอิเล็กตรอน 2 ตัวไม่สามารถอยู่ในสถานะควอนตัมเดียวกันได้ ซึ่งก็คือหลักการกีดกันของเพาลีนั่นเอง หลักการกีดกันของเพาลีจึงอาจกล่าวได้ว่า “ฟังก์ชันไอเกนของระบบที่ประกอบด้วยอิเล็กตรอนหลายตัวต้องไม่สมมาตร” หรือ “ฟังก์ชันไอเกนของระบบที่ประกอบด้วยอนุภาคจำนวนมากที่เหมือนกันและไม่สามารถจำหน้าตาได้ โดยที่แต่ละตัวมีสปินเป็นเลขจำนวนครึ่ง ต้องเป็นฟังก์ชันไอเกนไม่สมมาตร”

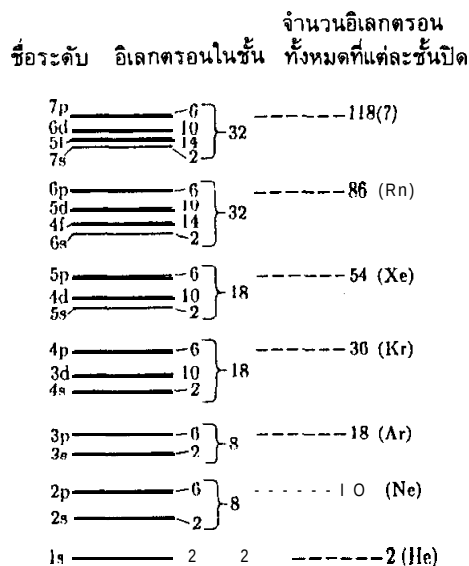
เราสามารถให้สถานะควอนตัมต่าง ๆ กัน แก่อิเล็กตรอนในอะตอมได้โดยอาศัยหลักการกีดกันของเพาลี การกำหนดสถานะควอนตัมจะใช้เลขควอนตัม 4 ตัว คือ n, ℓ, m_ℓ และ m_s สำหรับอะตอมที่กำหนดให้ อิเล็กตรอนที่มีเลขควอนตัมหลัก n ค่าเดียวกัน จะอยู่ในกลุ่มหรือชั้น (shell) เดียวกัน สำหรับค่า n ที่กำหนดให้ อิเล็กตรอนที่มีค่า ℓ เดียวกัน มันจะอยู่ในกลุ่มย่อย, ชั้นย่อย (subshell) หรือระดับย่อย (sublevel) เดียวกัน ตามสัญลักษณ์ของรังสีเอกซ์ $n = 1$ เรียกว่าชั้น K, $n = 2$ คือชั้น L, $n = 3$ คือชั้น M, $n = 4$ คือชั้น N เป็นต้น

นอกจากนี้ยังสามารถหาจำนวนอิเล็กตรอนในชั้นหรือชั้นย่อยใด ๆ ได้ดังนี้ สำหรับค่า ℓ ที่กำหนดให้ m_ℓ มีค่าต่างกันได้ $(2\ell+1)$ ค่า และแต่ละค่า m_ℓ มี m_s ที่ต่างกัน 2 ค่า คือ $+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ ดังนั้นแต่ละค่า ℓ จะมีเซตของ m_ℓ และ m_s ที่ต่างกัน $2(2\ell+1)$ ค่า นั่นคือชั้นย่อย ใด ๆ มีสถานะควอนตัมที่ต่างกัน $2(2\ell+1)$ สถานะ เช่น ในชั้นย่อย s มีสถานะควอนตัม 2 สถานะ ชั้นย่อย p มี 6 สถานะ ชั้นย่อย d มี 10 สถานะ เป็นต้น สำหรับค่า n ที่กำหนดให้ค่า ℓ มีได้ n ค่า คือ 0, 1, 2, 3, ... (n-1) จะได้จำนวนสถานะควอนตัมรวมทั้งหมด N_ℓ สำหรับค่า n ที่กำหนดให้ คือ

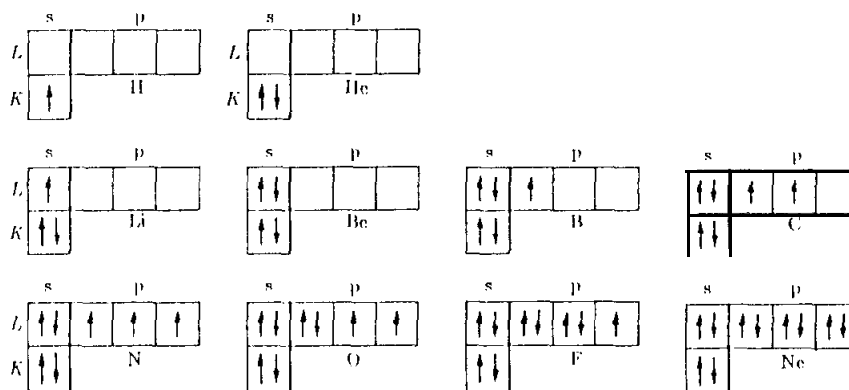
$$\begin{aligned} N_\ell &= \sum_{\ell=0}^{\ell=n-1} 2(2\ell+1) = 2[1+3+5+\dots(2n-1)] \\ &= 2 \left[n \left(\frac{1+(2n-1)}{2} \right) \right] \end{aligned}$$

$$= 2n^2 \quad (8.8)$$

แสดงว่าในชั้นใด ๆ มีสถานะควอนตัมที่ต่างกัน $2n^2$ สถานะ โดยที่แต่ละสถานะแทนได้ด้วย (n, l, m_l, m_s) การบรรจุอิเล็กตรอนในสถานะพลังงานต่าง ๆ นั้นจะบรรจุจากสถานะที่มีพลังงานต่ำสุดก่อนจนกระทั่งเต็มจำนวนที่มีอยู่ได้โดยไม่ขัดกับหลักการกีดกันของเพาลีแล้วจึงเริ่มบรรจุสถานะถัดไป การเรียงลำดับของสถานะต่าง ๆ แสดงดังรูป 8.1 จำนวนอิเล็กตรอนสูงสุดของชั้นปิด (closed shell) เกิดขึ้นที่ $Z = 2, 10, 18, 36, 54$ และ 86 ซึ่งธาตุที่มีค่า Z ดังกล่าวนี้เป็นก๊าซเฉื่อย



รูป 8.1 โครงสร้างชั้นระดับพลังงานของอะตอม



รูป 8.2 โครงรูปอิเล็กตรอนสถานะพื้นของอะตอมลิบธาตุแรก

โครงสร้างอิเล็กตรอนของสถานะพื้นสำหรับอะตอมของธาตุต่าง ๆ แสดงในตาราง 8.1

ตาราง 8.1 โครงสร้างอิเล็กตรอนของอะตอม

Z	Symbol	Ground state	Ground configuration	Ionization energy, eV	Z	Symbol	Ground state	Ground configuration	Ionization energy, eV
1	H	$1s$	$1s$	13.598	52	Te	$3p^2$	$4d^{10} 5s^2 5p^4$	9.01
2	He	$1s$	$1s^2$	24.581	53	I	$2p_{3/2}$	$4d^{10} 5s^2 5p^5$	10.454
3	Li	$2s$	[He] $2s$	5.390	54	Xe	$1s$	$4d^{10} 5s^2 5p^6$	12.127
4	Be	$1s$	$2s^2$	9.320	55	Cs	$2s$	[Xe] $6s$	3.893
5	B	$2p_{1/2}$	$2s^2 2p$	8.290	56	Ba	$1s$	$6s^2$	5.210
6	C	$3p_0$	$2s^2 2p^2$	11.250	57	La	$2D_{3/2}$	$5d 6s^2$	5.61
7	N	$4s$	$2s^2 2p^3$	14.545	58	Ce	$1G_4$	$4f 5d 6s^2$	6.54
8	O	$3p_2$	$2s^2 2p^4$	13.614	59	Pr	$4f_{5/2}$	$4f^3 6s^2$	5.48
9	F	$2p_{3/2}$	$2s^2 2p^5$	17.415	60	Nd	$6f_4$	$4f^4 6s^2$	5.51
10	Ne	$1s$	$2s^2 2p^6$	21.655	61	Pm	$6f_{5/2}$	$4f^5 6s^2$	5.6
11	Na	$2s$	[Ne] $3s$	5.138	62	Fm	$7f_0$	$4f^6 6s^2$	5.67
12	Mg	$1s$	$3s^2$	7.044	63	Eu	$8s$	$4f^7 6s^2$	6.16
13	Al	$2p_{1/2}$	$3s^2 3p$	5.984	64	Gd	$2D_{3/2}$	$4f^7 5d 6s^2$	6.74
14	Si	$3p_0$	$3s^2 3p^2$	8.149	65	Tb	$6f_{15/2}$	$4f^9 6s^2$	6.82
15	P	$4s$	$3s^2 3p^3$	10.484	66	Dy	$6f_4$	$4f^{10} 6s^2$	6.82
16	S	$3p_2$	$3s^2 3p^4$	10.357	67	Ho	$4f_{15/2}$	$4f^{11} 6s^2$	6.22
17	Cl	$2p_{3/2}$	$3s^2 3p^5$	13.01	68	Er	$3H_6$	$4f^{12} 6s^2$	6.15
18	Ar	$1s$	$3s^2 3p^6$	15.755	69	Tm	$2F_{7/2}$	$4f^{13} 6s^2$	7.0
19	K	$2s$	[Ar] $4s$	4.33	70	Yb	$1s$	$4f^{14} 6s^2$	6.106
20	Ca	$1s$	$4s^2$	6.111	71	Lu	$2D_{3/2}$	$4f^{14} 5d 6s^2$	7.415
21	Sc	$2D_{3/2}$	$3d 4s^2$	0.54	72	Hf	$3F_2$	$4f^{14} 5d^2 6s^2$	7.287
22	Ti	$3F_2$	$3d^2 4s^2$	0.83	73	Ta	$4F_{3/2}$	$4f^{14} 5d^3 6s^2$	8.43
23	V	$4F_{3/2}$	$3d^3 4s^2$	0.74	74	W	$6D_0$	$4f^{14} 5d^4 6s^2$	10.434
24	Cr	$7s$	$3d^5 4s$	6.764	75	Re	$6s$	$4f^{14} 5d^5 6s^2$	6.106
25	Mn	$6s$	$3d^5 4s^2$	7.432	76	Os	$5D_4$	$4f^{14} 5d^6 6s^2$	7.415
26	Fe	$5D_4$	$3d^6 4s^2$	7.87	77	Ir	$4F_{9/2}$	$4f^{14} 5d^7 6s^2$	7.287
27	Co	$4F_{9/2}$	$3d^7 4s^2$	7.86	78	Pt	$1D_3$	$4f^{14} 5d^8 6s^2$	8.43
28	Ni	$3F_4$	$3d^8 4s^2$	7.633	79	Au	$2S$	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s$	10.434
29	Cu	$2S$	$3d^{10} 4s$	7.724	80	Hg	$1S$	$6s^2$	6.106
30	Zn	$1S$	$3d^{10} 4s^2$	9.301	81	Tl	$2P_{1/2}$	$6s^2 6p$	7.415
31	Ga	$2P_{1/2}$	$3d^{10} 4s^2 4p$	6.00	82	Pb	$1P_0$	$6s^2 6p^2$	7.287
32	Ge	$3P_0$	$3d^{10} 4s^2 4p^2$	7.77	83	Bi	$1S$	$6s^2 6p^3$	8.43
33	As	$4S$	$3d^{10} 4s^2 4p^3$	9.81	84	Po	$1P_2$	$6s^2 6p^4$	10.745
34	Se	$3P_2$	$3d^{10} 4s^2 4p^4$	9.75	85	At	$2P_{3/2}$	$6s^2 6p^5$	
35	Br	$2P_{3/2}$	$3d^{10} 4s^2 4p^5$	1.84	86	Rn	$1S$	$6s^2 6p^6$	
36	Kr	$1S$	$3d^{10} 4s^2 4p^6$	3.996	87	Fr	$1S$	[Rn] $7s$	5.277
37	Rb	$2S$	[Kr] $5s$	4.176	88	Ra	$1S$	$7s^2$	6.9
38	Sr	$1S$	$5s^2$	5.692	89	Ac	$1D_{3/2}$	$6d 7s^2$	
39	Y	$2D_{3/2}$	$4d 5s^2$	6.377	90	Th	$1F_2$	$6d^2 7s^2$	
40	Zr	$3F_2$	$4d^2 5s^2$	6.835	91	Pa	$1K_{11/2}$	$5f^2 6d 7s^2$	
41	Nb	$6D_{1/2}$	$4d^4 5s$	6.881	92	U	$1G_4$	$5f^3 6d 7s^2$	4.0
42	Mo	$7S$	$4d^5 5s$	7.10	93	Np	$6f_{11/2}$	$5f^4 6d 7s^2$	
43	Tc	$6S$	$4d^5 5s^2$	7.228	94	Pu	$7F_0$	$5f^6 7s^2$	
44	Ru	$5F_5$	$4d^7 5s$	7.365	95	Am	$6S$	$5f^7 7s^2$	
45	Rh	$4F_{9/2}$	$4d^8 5s$	7.461	96	Cm	$9D_2$	$5f^7 6d 7s^2$	
46	Pd	$1S$	$4d^{10}$	8.33	97	Bk		$(5f^8 6d 7s^2)$	
47	Ag	$2S$	$4d^{10} 5s$	7.674	98	Cf		$(5f^9 6d 7s^2)$	
48	Cd	$1S$	$4d^{10} 5s^2$	8.901	99	Es		$(5f^{10} 6d 7s^2)$	
49	In	$2P_{1/2}$	$4d^{10} 5s^2 5p$	5.785	100	Fm		$(5f^{11} 6d 7s^2)$	
50	Sn	$3P_0$	$4d^{10} 5s^2 5p^2$	7.342	01	Mv			
51	Sb	$4S$	$4d^{10} 5s^2 5p^3$	8.639	02	No			
					03	Lw			

การจัดเรียงอิเล็กตรอนของสปีชีส์ธาตุแรก อาจแสดงด้วยบล็อกไดอะแกรม ดังรูป 8.2
 ชั้นย่อย s มีหนึ่งบล็อก บรรจุอิเล็กตรอน 2 ตัวที่มีสปินตรงข้ามกัน ชั้นย่อย p มีสามบล็อก
 ($m_l = +1, 0, -1$) บรรจุอิเล็กตรอนได้ 6 ตัว ข้อสังเกตสำหรับการบรรจุอิเล็กตรอนในชั้น
 ย่อย p เรามักจะให้อิเล็กตรอนเหล่านี้มีสปินขนานกันเท่าที่จะเป็นไปได้ เพราะจากการทดลอง

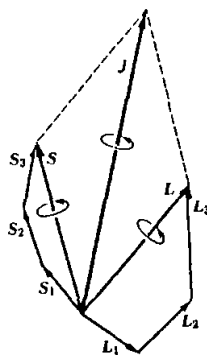
เราพบว่า ผลของสปินที่เกิดขึ้นสำหรับสถานะพื้นของอะตอมจะมีค่ามากที่สุดเท่าที่เป็นไปได้ โดยไม่ขัดกับหลักการกีดกัน ซึ่งคือกฎของฮุนด์ (Hund's rule) นั้นเอง

โมเมนต์เชิงมุมรวมของอะตอมเป็นคุณสมบัติอีกประการหนึ่งที่มีความสำคัญมาก เพราะเป็นตัวกำหนดคุณสมบัติแม่เหล็กของอะตอม สำหรับอะตอมที่มีอิเล็กตรอนหลายตัว โมเมนต์เชิงมุมรวมอาจหาได้โดยวิธีของ L-S คัปปลิง หรือ j-j คัปปลิง

1) L-S คัปปลิง หรือรัสเซลล์-ซาวเดอร์ คัปปลิง (Russell-Sounders coupling) สำหรับอะตอมธาตุเบา ๆ อันตรกิริยาไฟฟ้าสถิตย (electrostatic interaction) ระหว่างอิเล็กตรอนเป็นส่วนสำคัญมากกว่า อันตรกิริยาสปิน-ออร์บิต แบบจำลองที่ประสบความสำเร็จในการอธิบายสเปกตรัมของอะตอม คือ แบบรัสเซลล์-ซาวเดอร์ คัปปลิง หรือ L-S คัปปลิง กรณีนี้โมเมนต์เชิงมุมออร์บิตัลรวมของอะตอม คือ $\vec{L} = \sum_i \vec{L}_i$ และ $L_z = \sum_i L_{zi}$ ถ้า L และ M_L เป็นเลขควอนตัมที่คล้องจองกับ L^2 และ L_z ดังนั้น $L^2 = L(L+1)\hbar^2$, $L_z = M_L\hbar$, $M_L = \pm L, \pm(L-1), \dots$ เมื่อ $M_L = \sum_i m_{li}$ ในทำนองเดียวกัน สปินรวมของอะตอม คือ $\vec{S} = \sum_i \vec{S}_i$ และ $S_z = \sum_i S_{zi}$ ถ้า S และ M_S เป็นเลขควอนตัมที่คล้องจองกับ S^2 และ S_z กล่าวคือ $S^2 = S(S+1)\hbar^2$, $S_z = M_S\hbar$, $M_S = \pm S, \pm(S-1), \dots$ โดยที่ $M_S = \sum_i m_{si}$ และโมเมนต์เชิงมุมรวม $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ ค่าที่เป็นไปได้ของเลขควอนตัม J คือ

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

ตัวอย่างของ L-S คัปปลิงสำหรับอะตอมที่มีอิเล็กตรอนวงนอก 3 ตัว ในกรณีนี้จะสมมติว่า L และ S ทุกตัวส่ายรอบ ๆ $\vec{L}$ ลัพธ์ และ $\vec{S}$ ลัพธ์ ตามลำดับ โดยที่ $\vec{L}$ ลัพธ์และ $\vec{S}$ ลัพธ์ส่ายรอบ ๆ $\vec{J}$ ดังแสดงในรูป 8.3



รูป 8.3 L-S คัปปลิง

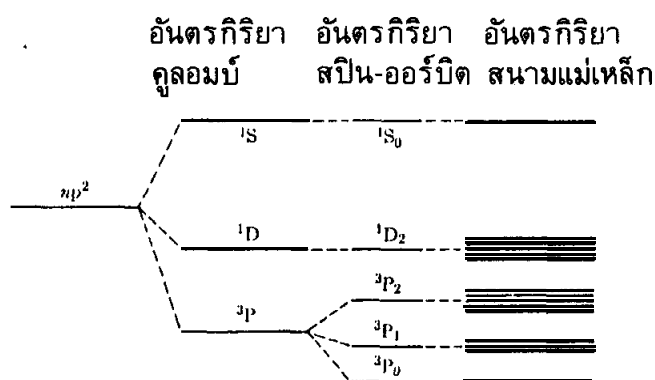
สถานะของอะตอมถูกกำหนดด้วยเซตของเลขควอนตัม L, S, J โดยที่สถานะของโคจรรูปแต่ละค่า L และ S จะประกอบกันเป็นเทอม แต่ละเทอมของโคจรรูปมีพลังงานต่างกัน ซึ่งขึ้นกับค่า L สถานะที่มี L และ S ค่าเดียวกัน แต่ค่า J ต่างกัน จะมีพลังงานเท่ากันและประกอบกันเป็นมัลติเพลต (multiplet) การแยกของเทอม $L-S$ (เทอมที่มีค่า L และ S เดียวกัน) ตามค่าของ J เป็นผลของสปิน-ออร์บิต (ดูรูป 8.4) จำนวนค่า J ทั้งหมดที่แตกต่างกันของเทอม $L-S$ (เรียกมัลติพลิตี (multiplicity) ของเทอม) คือ $2S+1$ เทอมถูกกำหนดด้วยสัญลักษณ์ $S, P, D, F, \dots$ (ขึ้นกับ $L = 0, 1, 2, 3, \dots$) และมีมัลติพลิตี $2S+1$ อยู่ด้านบนซ้ายมือ นั่นคือ ^{2S+1}L และบางครั้งจะมีค่า J อยู่ด้านล่างขวามือด้วย ตัวอย่างเช่นจะหาเทอมของโคจรรูป (ns) ($n's$) ซึ่งประกอบด้วย s -อิเล็กตรอน 2 ตัวที่มี n ต่างกัน จะได้ $L = 0$ เพราะ $\ell_1 = \ell_2 = 0$ สปินของอิเล็กตรอน 2 ตัวนี้อาจขนานหรือตรงข้ามกัน นั่นคือ $S = 1$ หรือ $S = 0$ เทอมที่เป็นไปได้ของโคจรรูป (ns)($n's$) คือ ตรีฟเฟต 3S_1 และซิงเกต 1S_0 อีกตัวอย่างหนึ่งจะหาเทอมของโคจรรูป (np)($n'p$) ซึ่งเป็น p -อิเล็กตรอน 2 ตัวที่มีค่า n ต่างกัน เนื่องจาก $\ell_1 = 1$ และ $\ell_2 = 1$ ค่าที่เป็นไปได้ของโมเมนตัมเชิงมุมลัพธ์ คือ $L = 0, 1, 2$ สอดคล้องกับสถานะ S, P และ D สปินของอิเล็กตรอนในแต่ละสถานะอาจขนานหรือตรงกันข้าม จะได้ $S = 1$ หรือ 0 ดังนั้นเทอมที่เป็นไปได้ของโคจรรูป (np)($n'p$) คือ $^1S, ^3S, ^1P, ^3P, ^1D, ^3D$

ถ้าอิเล็กตรอนทั้งสองอยู่ในสถานะเดียวกัน บางเทอมของตัวอย่างทั้งสองข้างต้นจะใช้ไม่ได้ เพราะขัดกับหลักการกีดกันของเพาลี เช่น โคจรรูป ns^2 จะมีเพียงเทอมเดียวคือ 1S เนื่องจาก ถ้าให้เลขควอนตัม n, ℓ, m_ℓ และ m_s ของอิเล็กตรอนตัวหนึ่งเป็น $(n, 0, 0, +\frac{1}{2})$ ของอิเล็กตรอนอีกตัวต้องเป็น $(n, 0, 0, -\frac{1}{2})$ จะให้ค่า $M_S = 0$ ซึ่งสอดคล้องกับ $S = 0$ หรือเทอมซิงเกต ในทำนองเดียวกัน โคจรรูป np^2 จะเป็นไปได้เฉพาะเทอม $^1S, ^1D$ และ 3P ตาราง 8.2 แสดงเทอมที่สอดคล้องกับโคจรรูปต่าง ๆ ของอิเล็กตรอนที่มีค่า n เดียวกัน

ตาราง 8.2 เทอมของอิเล็กตรอนที่มีค่า n เดียวกัน

โคจรรูป	เทอม
s	2S
s^2	1S
p, p^5	2P
p^2, p^4	$^1S, ^1D, ^3P$
p^3	$^4S, ^2P, ^2D$

โครงรูป	เทอม
d, d^9	2D
d^2, d^8	${}^1S, {}^1D, {}^1G, {}^3P, {}^3F$
d^3, d^7	${}^2P, {}^1D, {}^2F, {}^2G, {}^2H, {}^4P, {}^4F$
d^4, d^6	${}^1S, {}^1D, {}^1F, {}^1G, {}^1I, {}^3P, {}^3D, {}^3F, {}^3G, {}^3H, {}^5D$
d^5	${}^2S, {}^2P, {}^2D, {}^2F, {}^2G, {}^2H, {}^2I, {}^4P, {}^4F, {}^4D, {}^4G$



รูป 8.4 ระดับพลังงานของโครงรูป np^2

วิธีง่าย ๆ ในการหาสถานะพื้นของอะตอมโดยใช้กฎเอมไพริคอลของฮุนด์ดังนี้ สถานะที่มีพลังงานต่ำสุดจะเป็นสถานะที่มีมัลติพลิตี (multiplicity) $2S+1$ มากที่สุด (คือ S มีค่ามากที่สุด) และมีค่า L มากที่สุด สำหรับค่าของ J จะมีค่าน้อยที่สุด ($J = |L-S|$) ถ้าชั้นย่อยมีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่เพียงครึ่งหนึ่งหรือน้อยกว่าของจำนวนที่จะมีอิเล็กตรอนอยู่ได้ และจะมีค่า J มากที่สุด ($J = |L+S|$) ถ้าชั้นย่อยมีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่มากกว่าครึ่งหนึ่งของจำนวนที่จะมีอิเล็กตรอนอยู่ได้ ตัวอย่างเช่น ทั้งสเดน ${}_{74}W$ มีโครงรูปสถานะพื้น คือ d^4 ชั้นย่อย d มีอิเล็กตรอนอยู่ได้ 10 ตัว และ 5 ตัวแรกมีสปินเหมือนกันได้ ค่า S ที่มากที่สุดสำหรับสถานะพื้น คือ $(4 \times \frac{1}{2}) = 2$ เนื่องจากอิเล็กตรอนทั้ง 4 ตัวมีสปินเหมือนกัน จึงต้องมี m_s ต่างกัน ค่า M_L มากที่สุดที่เป็นไปได้คือ $(2+1+0+(-1)) = 2$ สถานะ $L = 2$ และ $S = 2$ จะได้ค่า J น้อยที่สุดคือ 0 ดังนั้นสถานะพื้นของ ${}_{74}W$ คือ 5D_0

ออสเมียม ($Z = 76$) มีโครงรูปสถานะพื้น d^6 ค่า S มากที่สุดคือ $[(5 \times \frac{1}{2}) + (-\frac{1}{2})]$ 2 และค่า M_L มากที่สุดที่เป็นไปได้คือ $(2+1+0-1-2+2) = 2$ ค่า J ที่มากที่สุดคือ $(2+2) = 4$ จะได้สถานะพื้นคือ 5D_4

กฎดังกล่าวข้างต้นไม่เคร่งครัดนักและบางครั้งก็ไม่เป็นไปตามกฎนี้

2) $j-j$ คัปปลิง สำหรับอะตอมธาตุหนัก อันตรกิริยาสปิน-ออร์บิตเป็นส่วนสำคัญมากกว่าอันตรกิริยาไฟฟ้าสถิตย์ระหว่างอิเล็กตรอน ดังนั้นจะได้ $J_i = L_i + S_i$ และโมเมนตัมเชิงมุมรวม $J = J_1 + J_2 + \dots J_i + \dots$ ในกรณีนี้เลขควอนตัมของอิเล็กตรอนในอะตอมถูกระบุได้ด้วยเซตของ (n, l, j, m_j)

8.3 อะตอมที่มีอิเล็กตรอนวาเลนซ์หนึ่งตัว

พิจารณากรณีที่ง่ายที่สุดสำหรับโครงสร้างของอะตอมที่มีอิเล็กตรอนหลายตัว คือกรณีของอะตอมที่ประกอบด้วยชั้นในมีอิเล็กตรอนอยู่เต็มและชั้นนอกมีอิเล็กตรอนเพียงหนึ่งตัว อิเล็กตรอนที่บรรจุอยู่เต็มของชั้นในเรียกว่าแกน (core) และอิเล็กตรอนของชั้นนอกเรียกว่าอิเล็กตรอนวาเลนซ์ (valence electron) พลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนที่อยู่ในแกนมีค่าสูงกว่าของอิเล็กตรอนวาเลนซ์และมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วกับเลขอะตอม ดังแสดงในรูป 8.5 ดังนั้น อิเล็กตรอนที่อยู่ในแกนจึงถูกยึดอย่างเหนียวแน่น ด้วยเหตุนี้เฉพาะอิเล็กตรอนวาเลนซ์เท่านั้น จึงมีผลต่อปฏิกิริยาเคมีและพันธะเคมี

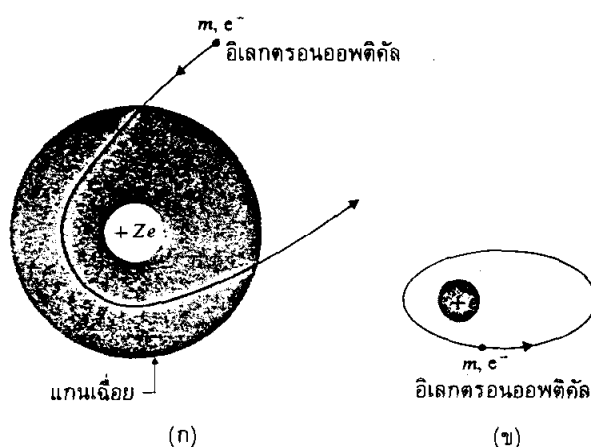
อะตอมที่มี อิเล็กตรอนวาเลนซ์หนึ่งตัวได้แก่ โลหะอัลคาไล รวมถึงอะตอมไฮโดรเจนด้วย อะตอมเหล่านี้มีโครงรูปอิเล็กตรอน ดังนี้

ไฮโดรเจน H, $Z = 1$	$1s^1$
ลิเทียม Li, $Z = 3$	$1s^2 2s^1$
โซเดียม Na, $Z = 11$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
โพแทสเซียม K, $Z = 19$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 4s^1$
รูบิเดียม Rb, $Z = 37$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1$
ซีเซียม Cs, $Z = 55$	$1s^2 2s^2 2p^6 3p^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^1$

อิเล็กตรอนวาเลนซ์ของอะตอมเหล่านี้อยู่ในสถานะ s สำหรับในสเปกโตรสโคปี เรียกอิเล็กตรอนตัวนี้ว่า อิเล็กตรอนออปติคัล (optical electron) เนื่องจากมันตอบสนองต่อสเปกตรัมออปติคัล (optical spectrum) ของสารที่กำหนดให้ สเปกตรัมออปติคัลของอะตอมเหล่านี้จะคล้ายกันมาก

เพราะเกิดขึ้นโดยอิเล็กตรอนออปติคัลตัวเดียวในสถานะ s ของชั้นนอก ในที่นี้เราจะใช้โซเดียม ($Z = 11$) เป็นตัวอย่างเพื่อหาไดอะแกรมระดับพลังงานและสเปกตรัมออปติคัล

อะตอมโซเดียมอาจพิจารณาได้ว่าประกอบด้วย 3 ส่วน (ดูรูป 8.5 ก) คือ (1) นิวเคลียส (2) อิเล็กตรอน 10 ตัว ในสถานะ $1s^2 2s^2 2p^6$ ซึ่งมี $L = 0$, $S = 0$ และ $J = 0$ เป็นแกนเฉื่อย (inert core) ของอิเล็กตรอน (3) อิเล็กตรอนออปติคัล ในสถานะ $3s$



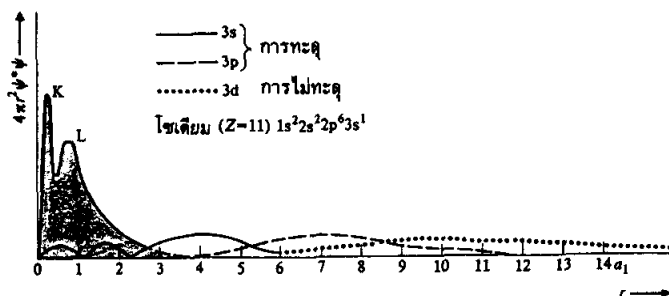
รูป 8.5 (ก) โครงสร้างของอะตอมโซเดียมอาจแบ่งได้เป็น 3 ส่วน (ข) อะตอมโซเดียมที่มีลักษณะคล้ายอะตอมไฮโดรเจนเว้นแต่มีแกนเฉื่อยของอิเล็กตรอน

อะตอมโซเดียมคล้ายกับอะตอมไฮโดรเจนคือ มีอิเล็กตรอนออปติคัลหนึ่งตัวเช่นกัน แต่มีลักษณะสำคัญที่แตกต่างกัน แสดงดังรูป 8.5 (ข) อิเล็กตรอนออปติคัลของอะตอมโซเดียมเคลื่อนที่ในสนามรวมของนิวเคลียสประจุ $+Ze$ และแกนอิเล็กตรอน ประจุ $(Z-1)e^{-}$ รอบ ๆ นิวเคลียส แกนอิเล็กตรอนนี้มีลักษณะคล้ายกับตัวบัง (shield) ระหว่างอิเล็กตรอนออปติคัลและนิวเคลียส อะตอมไฮโดรเจนไม่มีตัวบังเช่นนี้ การบังของแกนอิเล็กตรอนมีผลที่สำคัญมากทำให้ระดับพลังงานขึ้นกับค่า l ด้วย กล่าวคือ ระดับพลังงานที่คล้อยลงกับ n เดียวกัน แต่ l ต่างกัน จะแยกห่างกัน เราจะหาเหตุผลว่าเหตุใดจึงเป็นเช่นนี้

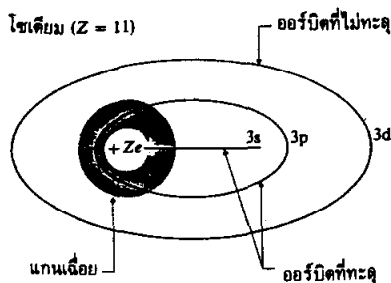
อะตอมโซเดียม สองชั้นแรกมีอิเล็กตรอน 10 ตัวบรรจุอยู่เต็ม และอิเล็กตรอนตัวที่ 11 อยู่ในสถานะ $3s$ ซึ่งเป็นสถานะพื้น เมื่ออะตอมโซเดียมถูกกระตุ้น (ด้วยความร้อนหรือด้วยกระแสไฟฟ้า) ทำให้เกิดการเปลี่ยนสถานะของ $3s$ อิเล็กตรอนไปยังสถานะพลังงานที่สูงกว่า เช่น $3p$, $4s$, $3d$, $4p$, $5s$, $4d$, ... (จากการวิเคราะห์ด้วยกลศาสตร์ควอนตัมสำหรับอะตอมไฮโดรเจน พบว่าสถานะ $3s$, $3p$ และ $3d$ ควรมีพลังงานเท่ากัน และสถานะ $4s$, $4p$, $4d$ และ

4F ควรมีพลังงานเท่ากัน เหล่านี้เป็นต้น โดยไม่คิดผลของสปิน-ออร์บิต แต่ในกรณีของอะตอมโซเดียมไม่เป็นเช่นนั้น)

พิจารณากรณีสถานะ 3s, 3p และ 3d ปัจจุบันังผลรวม (net effective charge) ของนิวเคลียสโซเดียมและอิเล็กตรอนที่กำลัง จะแตกต่างกันสำหรับ 3s อิเล็กตรอน 3p อิเล็กตรอน และ 3d อิเล็กตรอน เราเห็นได้จากรูป 8.6 (จากกลศาสตร์ควอนตัม) และรูป 8.7 (จากกลศาสตร์ควอนตัมยุคเก่า) พื้นที่ส่วนแรเงาในรูป 8.6 แสดงการกระจายความน่าจะเป็นของความหนาแน่นประจุ $4\pi r^2 \Psi^* \Psi$ ของแกนอิเล็กตรอนกับ r และการกระจายของอิเล็กตรอนวาลেনซ์ในสถานะ 3s, 3p และ 3d จากกราฟจะเห็นว่า 3s อิเล็กตรอน สามารถทะลุเข้าไปบริเวณการกระจายประจุของแกนอิเล็กตรอนได้ลึกกว่า 3p อิเล็กตรอน สำหรับ 3d อิเล็กตรอนนั้นอยู่นอกแกน เราเรียก 3s และ 3p อิเล็กตรอนว่า อิเล็กตรอนที่ทะลุ (penetrating electrons) และ 3d อิเล็กตรอนเรียกว่า อิเล็กตรอนที่ไม่ทะลุ (nonpenetration electron) หรือเมื่อพิจารณาจากกลศาสตร์ควอนตัมยุคเก่าในรูป 8.7 3s และ 3p อิเล็กตรอน มีออร์บิตที่ทะลุ (penetrating orbits) ขณะที่ 3d อิเล็กตรอนมีออร์บิตที่ไม่ทะลุ (nonpenetrating orbit)



รูป 8.6 พื้นที่ส่วนแรเงา คือการกระจายความน่าจะเป็นเชิงรัศมีของความหนาแน่นประจุของแกนอิเล็กตรอนของโซเดียม ส่วนที่ไม่แรเงาเป็นความน่าจะเป็นของอิเล็กตรอนวาลেনซ์ของโซเดียมที่อยู่ในสถานะ 3s, 3p และ 3d



รูป 8.7 แสดงออร์บิตที่ทะลุ (ของ 3s และ 3p อิเล็กตรอน) และออร์บิตที่ไม่ทะลุ (ของ 3d อิเล็กตรอน) ตามแบบของกลศาสตร์ควอนตัมยุคเก่า

$$E_n = -Z_{\text{eff}}^2 \frac{Rch}{n^2} \quad (8.9)$$
[illegible]

229

สมการ (8.9) อาจเขียนได้เป็น

$$E_n = -(Z-\sigma)^2 \frac{Rch}{n^2} \quad (8.10)$$

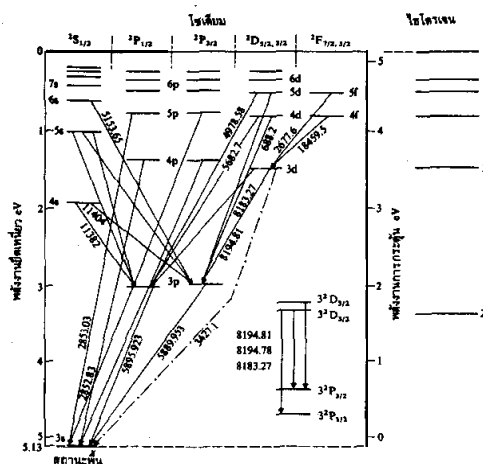
เมื่อ σ เป็นค่าคงที่ของการบัง (screening constant) ซึ่งมีค่าต่างกัน สำหรับ ℓ ต่าง ๆ (เมื่อกำหนด n ให้) ดังนั้นระดับพลังงานจึงขึ้นกับ ℓ จากไดอะแกรมระดับพลังงานของโซเดียมจะเห็นว่า สำหรับ n ที่กำหนดให้ สถานะ S มีพลังงานน้อยกว่าสถานะ P สถานะ P มีพลังงานน้อยกว่าสถานะ D สถานะ D มีพลังงานน้อยกว่าสถานะ F และต่อ ๆ ไป เมื่อ n เพิ่มขึ้นระดับพลังงานจะห่างกันน้อยลง ๆ และกรณี $n = 5$ ความแตกต่างของระดับพลังงาน (สำหรับ ℓ ต่างกัน) มีค่าน้อยมาก ดังนั้นระดับ 5D และ 5F ของโซเดียมเท่ากับระดับ $n = 5$ ของไฮโดรเจน

เนื่องจากอิเล็กตรอนมีสปิน อิเล็กตรอนวาเลนซ์ตัวเดียวในชั้นนอก จะมีโมเมนต์เชิงมุมสปิน $|S| = \sqrt{s(s+1)} \hbar$ เมื่อ $s = \frac{1}{2}$ และจะคัปปลิงกับโมเมนต์เชิงมุมออร์บิทัล $|L| = \sqrt{\ell(\ell+1)} \hbar$ ได้โมเมนต์เชิงมุมรวม $|J| = \sqrt{j(j+1)} \hbar$ (อิเล็กตรอนในแกนมี $L = 0, S = 0$ และ $J = 0$ จึงไม่มีผลต่อสปิน-ออร์บิตคัปปลิง) ถ้า $\ell \neq 0$ เลขควอนตัมเชิงมุมรวม มีได้ 2 ค่า คือ

$$j = \ell + \frac{1}{2} \text{ คัปปลิงขนาน (parallel coupling)}$$

$$j = \ell - \frac{1}{2} \text{ คัปปลิงตรงข้ามกับขนาน (antiparallel coupling)}$$

และถ้า $\ell = 0$ ได้ค่า j เพียงค่าเดียว คือ $j = \frac{1}{2}$ ดังนั้นแต่ละระดับของ ℓ ในรูป 8.8 จะแยกออกมาเป็นคัปเบลท ยกเว้นระดับ S ที่คล้องจองกับ $\ell = 0$ ยังคงเป็นซิงเกิลท



รูป 8.9 ไดอะแกรมระดับพลังงานที่สมบูรณ์ (รวมสปิน-ออร์บิตคัปปลิง) และการเปลี่ยนสถานะที่เป็นไปได้ของอิเล็กตรอนในอะตอมโซเดียม

เมื่อพิจารณาการแตกระดับพลังงานเนื่องจากสปิน-ออร์บิตคัปปลิง ไดอะแกรมระดับพลังงานใหม่ แสดงดังรูป 8.9 ระดับ $P (\ell = 1)$ แยกออกเป็น 2 ระดับ คล้องจองกับ $j = \frac{3}{2}$ และ $\frac{1}{2}$ ระดับ $D (\ell = 2)$ แยกเป็น 2 ระดับ คล้องจองกับ $j = \frac{5}{2}$ และ $\frac{3}{2}$ ทำนองเดียวกัน ระดับ F แยกเป็น 2 ระดับเช่นกันได้ $j = \frac{7}{2}$ และ $\frac{5}{2}$ แต่ระดับ S ยังคงมีเพียงหนึ่งระดับที่คล้องจองกับ $j = \frac{1}{2}$ กรณีของไฮโดรเจนมีลทิตี $2S+1 = 2$ ดังนั้นสถานะ P ที่แยกเป็น 2 ระดับคือ $^2P_{1/2}$ และ $^2P_{3/2}$ เมื่อ $n = 3$ จะได้ $3^2P_{1/2}$ ซึ่งอ่านว่า 'three doublet P one-half state' และ $3^2P_{3/2}$ การเปลี่ยนสถานะที่เป็นไปได้เกิดจากอิเล็กตรอนที่อยู่ในสถานะกระตุ้น กลับสู่สถานะที่มีพลังงานต่ำกว่า (หรือสถานะพื้น) การเปลี่ยนสถานะเหล่านี้ อาจจัดออกเป็น 4 อนุกรม ดังนี้

- 1) อนุกรมชัด (sharp series) $n^2S_{1/2} \rightarrow 3^2P_{3/2}$ $n = 4, 5, 6$ ดับเบลท
- 2) อนุกรมหลัก (principle series) $n^2P_{3/2, 1/2} \rightarrow 3^2S_{1/2}$ $n = 3, 4, 5$ ดับเบลท
- 3) อนุกรมกระจาย (diffuse series) $n^2D_{5/2, 3/2} \rightarrow 3^2P_{3/2, 1/2}$ $n = 3, 4, 5$ ทริฟเฟลท
- 4) อนุกรมมูลฐาน (fundamental series) $n^2F_{7/2, 5/2} \rightarrow 3^2D_{5/2, 3/2}$ $n = 4, 5, 6$ ทริฟเฟลท

การเปลี่ยนสถานะสองสถานะของ $3^2P_{3/2} \rightarrow 3^2S_{1/2}$ และ $3^2P_{1/2} \rightarrow 3^2S_{1/2}$ เป็นสมาชิกแรกของอนุกรมหลักและเป็นเส้นสีเหลืองเด่นของไฮโดรเจน แสดงว่าเส้น D ของไฮโดรเจนเป็นดับเบลท การเปลี่ยนสถานะต้องเป็นไปตามกฎการคัดเลือก ดังนี้

- 1) เลขควอนตัมออร์บิตัลต้องเปลี่ยนไปหนึ่ง

$$\Delta \ell = \ell_i - \ell_f = \pm 1$$

- 2) เลขควอนตัมโมเมนตัมเชิงมุมรวม j เปลี่ยนไปศูนย์หรือหนึ่ง

$$\Delta j = j_i - j_f = 0, \pm 1$$

แต่ $j_i = 0$ ไป $j_f = 0$ ไม่อนุญาต

- 3) ไม่มีข้อบังคับเกี่ยวกับ n

ที่กล่าวมานี้เป็นเพียงตัวอย่างหนึ่งของอะตอมที่มีอิเล็กตรอนวาเลนซ์หนึ่งตัว การวิเคราะห์โครงสร้างของอะตอมเป็นเรื่องที่ยากมาก

8.4 ไดโพลโมเมนต์แม่เหล็กและการถ่ายของลาร์เมอร์

เราสามารถพิสูจน์การควอนไทซ์ ของ L , S และ J ได้เมื่ออะตอมอยู่ในสนามแม่เหล็ก (ทิศของสนามแม่เหล็กเราเลือกให้เป็นทิศ Z) จากการวัดอันตรกิริยาของ $\vec{\mu}$ (ไดโพลโมเมนต์แม่เหล็กที่คล้องจองกับอะตอม) กับสนามแม่เหล็กภายนอกนี้ การพิจารณาอันตรกิริยาเหล่านี้ เราต้องรู้ไดโพลโมเมนต์แม่เหล็กซึ่งเป็นผลจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในอะตอม เราจะ

แบ่งการพิจารณาเป็นส่วน ๆ ดังนี้

- 1) ไดโพลโมเมนต์แม่เหล็กเนื่องจากอิเล็กตรอนหมุนรอบนิวเคลียส
- 2) ไดโพลโมเมนต์แม่เหล็กเนื่องจากการสปินของอิเล็กตรอน
- 3) ไดโพลโมเมนต์แม่เหล็กเนื่องจากโมเมนต์เชิงมุมรวม
- 4) ผลของสนามแม่เหล็กภายนอกต่ออะตอม

การคำนวณต่อไปนี้เราจะใช้แบบอะตอมของบอร์ เพราะนิภาพได้ง่ายกว่า

8.4.1 ไดโพลโมเมนต์แม่เหล็กเนื่องจากอิเล็กตรอนหมุนรอบนิวเคลียส

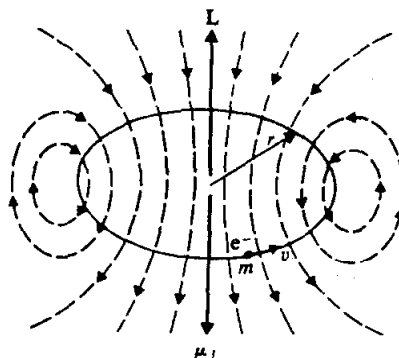
พิจารณอิเล็กตรอนมวล m และประจุ $-e$ เคลื่อนที่ด้วยความเร็ว v ในวงโคจรของบอร์ที่เป็นวงกลม รัศมี r แสดงดังรูป 8.10 ประจุเคลื่อนที่เป็นวงกลมนี้เปรียบได้กับวงกระแส I ที่กำหนดโดย

$$I = \frac{e}{T} = \frac{e}{2\pi/v} = \frac{ev}{2\pi} \quad (8.11)$$

เมื่อ T เป็นเวลาที่อิเล็กตรอนใช้ในการเคลื่อนที่ครบรอบ มีค่าเท่ากับ $2\pi/v$ ตามทฤษฎีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า วงกระแส I จะทำให้เกิดไดโพลโมเมนต์แม่เหล็กขึ้น ซึ่งมีลักษณะคล้ายกับแม่เหล็กแท่งเล็ก ๆ วางไว้ที่ศูนย์กลางของวงกระแส จากกฎของแอมแปร์ไดโพลโมเมนต์แม่เหล็ก μ_l ที่เกิดจากกระแส I ในวงกระแส I นี้คือ

$$\mu_l = \text{กระแส} \times \text{พื้นที่ของวงกระแส} = IA \quad (8.12)$$

ทิศของไดโพลนี้ตั้งฉากกับระนาบของวงโคจร (ดูรูป 8.10)



รูป 8.10 การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในวงโคจรของอะตอมเปรียบได้กับวงกระแส และแสดงเส้นแรงแม่เหล็กของไดโพลโมเมนต์แม่เหล็ก

เนื่องจากอิเล็กตรอนมีประจุลบ ดังนั้นทิศของ $\vec{\mu}_l$ จึงตรงข้ามกับทิศของโมเมนตัมเชิงมุม $\vec{L}$ พื้นที่ A ของวงกระแสคือพื้นที่ของวงโคจรของบอร์ที่เป็นวงกลม นั่นคือ

$$A = \pi r^2 \quad (8.13)$$

แทนค่า I และ A จากสมการ (8.11) และ (8.13) ลงในสมการ (8.12) จะได้

$$\mu_l = IA = \frac{ev}{2\pi} \pi r^2 = \frac{evr}{2}$$

หรือเขียนได้เป็น

$$\mu_l = \frac{e}{2m} mvr$$

โมเมนตัมเชิงมุม L ของอิเล็กตรอนที่หมุนรอบนิวเคลียส คือ $L = mvr$ ดังนั้น

$$\mu_l = \frac{e}{2m} L \quad (8.14)$$

เนื่องจาก L ควอนไทซ์และเท่ากับ $\sqrt{l(l+1)} \hbar$ ดังนั้น

$$\mu_l = \frac{e\hbar}{2m} \sqrt{l(l+1)} \quad (8.15)$$

จากสมการข้างต้น สำหรับ $l = 0$, $\mu_l = 0$ เมื่อ $l = 1$, $\mu_l = \sqrt{2} e\hbar/2m$ และถ้า $l = 2$, $\mu_l = \sqrt{6} e\hbar/2m$, ปริมาณ $e\hbar/2m$ ประกอบด้วยค่าคงที่และใช้เป็นหน่วยสำหรับโมเมนต์แม่เหล็ก เรียกว่า บอร์แมกนีตอน (Bohr magneton) มีค่าเท่ากับ

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = \frac{e\hbar}{4\pi m} = 0.927 \times 10^{-23} \text{ จูล/เวเบอร์ (เมตร)}^{-2}$$

สมการ (8.14) หรือ (8.15) อาจเขียนได้เป็น (8.16)

$$\vec{\mu}_l = -\frac{e}{2m} \vec{L} \quad (8.17)$$

หรือ

$$\vec{\mu}_l = -\frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L} \quad (8.18)$$

จากสมการข้างต้น $\vec{\mu}_l/\vec{L}$ ไม่ขึ้นกับรูปร่างของวงโคจรของอิเล็กตรอน สำหรับวงโคจรที่เป็นวงรีก็จะได้ผลเช่นเดียวกัน เราสามารถเขียนสมการ (8.18) ได้ดังนี้

$$\frac{\vec{\mu}_l/\mu_B}{\vec{L}/\hbar} = -1 \quad (8.19)$$

ซ้ายมือของสมการข้างต้น คือ อัตราส่วนของไดโพลโมเมนต์แม่เหล็กในหน่วยของบอร์แมกนีตอนกับโมเมนต์เชิงมุมออร์บิทัลในหน่วยของ $\hbar$ สำหรับกรณีนี้เท่ากับ -1 อัตราส่วนนี้เรียกว่า อัตราส่วนไจโรแมกนีติก (gyromagnetic ratio) เพื่อให้อยู่ในรูปทั่ว ๆ ไป เราอาจกำหนดว่าอัตราส่วนนี้เท่ากับ g_e แทนที่จะเป็น -1 นั่นคือ

$$\boxed{\frac{\vec{\mu}_e \mu_B}{\hbar} = g_e} \quad (8.20)$$

เมื่อ $g_e = -1$ สำหรับกรณีของอิเล็กตรอนที่หมุนรอบนิวเคลียสในอะตอมและอาจเป็นค่าอื่น ๆ สำหรับการเคลื่อนที่แบบต่าง ๆ กัน g_e เรียกว่า แลนดี จีแฟกเตอร์ (Lande's g factor) หรือ จี แฟกเตอร์ (g-factor) หรืออัตราส่วนไจโรแมกนีติก ดังนั้นสมการ (8.20) อาจเขียนได้ดังนี้

$$\boxed{\vec{\mu}_e = \frac{g_e \mu_B}{\hbar} \vec{L}} \quad (8.21)$$

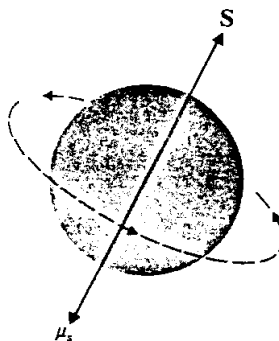
หรือ

$$\mu_e = g_e \mu_B \sqrt{l(l+1)} \quad (8.22)$$

เมื่อ $g_e = -1$

8.4.2 ไดโพลโมเมนต์แม่เหล็กเนื่องจากการสปินของอิเล็กตรอน

อิเล็กตรอนสปินรอบแกนตัวเองด้วยโมเมนต์เชิงมุม $S = \sqrt{s(s+1)} \hbar = \sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)} \hbar = (\sqrt{3}/2) \hbar$ จะประพัตตัวคล้ายแม่เหล็กเล็ก ๆ และอาจแทนได้ด้วยวงของกระแสแสดงด้วยเส้นประในรูป 8.11 ดังนั้นอะตอมควรมีไดโพลโมเมนต์แม่เหล็ก μ_s เนื่องจากอิเล็กตรอนมีประจุลบทิศของ $\vec{\mu}_s$ จะตรงข้ามกับของ $\vec{S}$



รูป 8.11 อิเล็กตรอนสปินรอบแกนตัวเอง เปรียบได้กับวงกระแสแสดงด้วยเส้นประ

จากการกำหนดอัตราส่วนใจโรแมกนีติกในสมการ (8.20) สำหรับกรณีที่อิเล็กตรอนหมุนรอบนิวเคลียส เราอาจเขียนสมการคล้าย ๆ กันสำหรับการที่อิเล็กตรอนสปินรอบแกนตัวเอง

$$\frac{\bar{\mu}_s/\mu_B}{S/\hbar} = g_s \quad (8.23)$$

เมื่อ g_s คือสปินจีแฟกเตอร์ (spin g factor) และอาจเขียนได้ดังนี้

$$\bar{\mu}_s = \frac{g_s \mu_B S}{\hbar} \quad (8.24)$$

หรือ
$$\mu_s = g_s \mu_B \sqrt{s(s+1)} \quad (8.25)$$

จากสมการข้างต้น μ_B เป็นค่าคงที่ μ_s สามารถวัดได้จากการทดลอง ตัวที่ไม่ทราบค่าคือ g_s จากการทดลองแสดงว่า g_s สำหรับอิเล็กตรอนต้องมีค่าเท่ากับ -2 (ค่าที่ถูกต้องกว่า คือ $g_s = -2.002319230$) ดังนั้น สำหรับ $s = \frac{1}{2}$, $g_s = -2$ สมการ (8.25) จะได้

$$\mu_s = -2\mu_B \sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)} = -\sqrt{3} \mu_B = -1.73 \mu_B \quad (8.26)$$

8.4.3 ไดโพลโมเมนต์แม่เหล็กเนื่องจากโมเมนตัมเชิงมุมรวม

ถ้าอิเล็กตรอนในอะตอมมีทั้งโมเมนตัมเชิงมุมออร์บิทัล L และโมเมนตัมเชิงมุมสปิน S เราต้องพิจารณาไดโพลโมเมนต์รวม $\bar{\mu}_j$ ของอะตอมที่สอดคล้องกับโมเมนตัมเชิงมุมรวม J ของอิเล็กตรอนวาเลนซ์ เมื่อ

$$\bar{J} = \bar{L} + \bar{S}$$

เราจะไม่แสดงรายละเอียดในการพิสูจน์ $\bar{\mu}_j$ แต่จากการเปรียบเทียบกับสมการ (8.20) จะได้อัตราส่วนของไดโพลโมเมนต์แม่เหล็ก $\bar{\mu}_j$ ในหน่วยของ μ_B กับโมเมนตัมเชิงมุมรวม J ในหน่วยของ $\hbar$ เท่ากับแลนดีจีแฟกเตอร์ g_j

$$\frac{\bar{\mu}_j/\mu_B}{J/\hbar} = g_j \quad (8.27)$$

นั่นคือ

$$\bar{\mu}_j = \frac{g_j \mu_B J}{\hbar} \quad (8.28)$$

หรือ

$$\mu_j = g_j \mu_B \sqrt{j(j+1)} \quad (8.29)$$

แลนดี จี แฟกเตอร์ g_j สามารถคำนวณหาค่าได้ และกำหนดโดย

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - \ell(\ell+1)}{2j(j+1)} \quad (8.30)$$

ดังนั้นสรุปได้ว่ามี 3 กรณีที่แตกต่างกัน คือ

ก) ถ้า $\ell \neq 0$ แต่ $s = 0$

$$\mu_j = g_j \mu_B \sqrt{\ell(\ell+1)} \quad \text{เมื่อ } g_j = -1$$

ข) ถ้า $\ell = 0$ แต่ $s \neq 0$

$$\mu_j = g_j \mu_B \sqrt{s(s+1)} \quad \text{เมื่อ } g_j = -2$$

ค) ถ้า $\ell \neq 0$, $s \neq 0$ และ $j \neq 0$

$$\mu_j = g_j \mu_B \sqrt{j(j+1)} \quad \text{เมื่อ } g_j \text{ กำหนดโดยสมการ (8.30)}$$

8.4.4 ผลของสนามแม่เหล็กภายนอกต่ออะตอม

เมื่อมีอันตรกิริยาระหว่างอะตอมและสนามแม่เหล็กแสดงว่ามีการเปลี่ยนแปลงพลังงาน ΔE ของอิเล็กตรอน (หรืออะตอม) ที่อยู่ในสนามแม่เหล็กนั้น เราจะหาการเปลี่ยนแปลงพลังงานนี้ อิเล็กตรอนที่หมุนรอบนิวเคลียสจะทำให้เกิดไดโพลโมเมนต์แม่เหล็ก $\vec{\mu}_l$ ซึ่งมีอันตรกิริยากับ สนามแม่เหล็ก B ที่ให้เข้าไปเป็นผลให้เกิดแรงคู่ควบ (torque) กระทำต่อไดโพล โดยที่

$$\vec{\tau} = \vec{\mu}_l \times \vec{B} \quad (8.31)$$

หรือ

$$\tau = \mu_l B \sin \theta \quad (8.32)$$

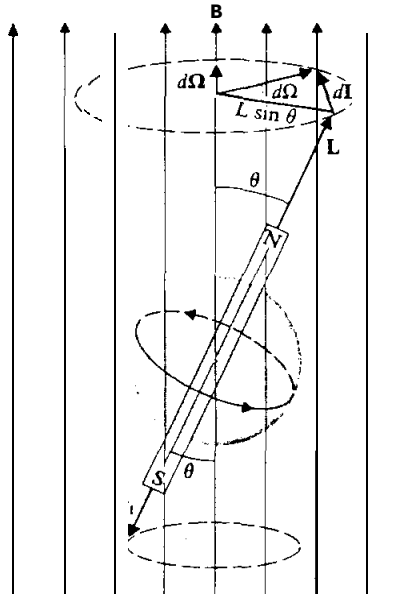
θ เป็นมุมระหว่างทิศของ $\vec{B}$ กับ $\vec{\mu}_l$ แรงคู่ควบนี้จะทำให้ไดโพลหันเหไปสู่ทิศของสนามแม่เหล็ก $\vec{B}$ อันตรกิริยาแบบนี้จะทำให้เกิดพลังงานศักย์ของการหันเห (orientational potential energy) ΔE สมมติว่าเมื่อ $\vec{\mu}_l$ ตั้งฉากกับ $\vec{B}$, $\Delta E = 0$ พลังงานศักย์ที่มุม θ ใด ๆ คำนวณจากงานภายนอกที่ทำในการหมุนไดโพลจาก $\theta = 90^\circ$ ($\Delta E = 0$) ไปยังมุม θ ใด ๆ นั่นคือ

$$\begin{aligned} \Delta E &= \int_{90^\circ}^{\theta} \tau \, d\theta \\ &= \int_{90^\circ}^{\theta} \mu_l B \sin \theta \, d\theta \\ &= \mu_l B \int_{90^\circ}^{\theta} \sin \theta \, d\theta \\ &= -\mu_l B \cos \theta \end{aligned}$$

หรือ

$$\Delta E = -\vec{\mu}_l \cdot \vec{B} \quad (8.33)$$

ดังนั้นเมื่อให้สนามแม่เหล็กความเข้มสม่ำเสมอ B แก่อะตอม ไดโพลโมเมนต์แม่เหล็ก μ จะพยายามหันตัวเองให้อยู่ในแนวเดียวกับ B เป็นผลให้ $\vec{\mu}$ สายรอบ ๆ B ด้วยมุมที่แน่นอนค่าหนึ่ง (เนื่องมาจาก $\vec{L}$ ควอนไทซ์และ $\vec{\mu}$ ควอนไทซ์ด้วย) ดังแสดงในรูป 8.12



รูป 8.12 อิเล็กตรอนที่หมุนรอบนิวเคลียสในอะตอมในสนามแม่เหล็กเปรียบได้กับแท่งแม่เหล็ก ซึ่งแรงกัวบทำให้เวกเตอร์โมเมนตัมเชิงมุมสายรอบทิศสนามแม่เหล็กที่มุม θ

รูป 8.12 แสดงการส่ายของโมเมนตัมเชิงมุม $\vec{L}$ ของอิเล็กตรอนในอะตอม เมื่ออะตอมอยู่ในสนามแม่เหล็กความเข้มสม่ำเสมอ B เรียกว่าการส่ายลาร์เมอร์ (Larmor precession) ความสัมพันธ์ระหว่างความถี่เชิงมุมของการส่ายลาร์เมอร์ ω_L กับปริมาณอื่น ๆ หาได้ดังนี้

$$\begin{aligned} \text{จาก } \vec{\tau} &= \vec{\mu} \times \vec{B} \\ &= \frac{-g_e \mu_B}{\hbar} \vec{L} \times \vec{B} \\ \text{และจาก } \vec{\tau} &= \frac{d\vec{L}}{dt} \\ \text{ดังนั้น } \frac{d\vec{L}}{dt} &= \frac{-g_e \mu_B}{\hbar} \vec{L} \times \vec{B} \\ \text{หรือ } d\vec{L} &= \frac{-g_e \mu_B}{\hbar} \vec{L} \times \vec{B} dt \end{aligned}$$

เวกเตอร์ $d\vec{L}$ แสดงดังรูป 8.12 ในช่วงเวลา dt ปลายของเวกเตอร์ $\vec{L}$ เคลื่อนที่ไปเป็นมุม $d\Omega$ จากรูป 8.12

$$\begin{aligned} d\Omega &= \frac{d\vec{\mu}_B \cdot \vec{B}}{L \sin \theta} = \frac{g \mu_B B \sin \theta dt}{\hbar L \sin \theta} \\ &= \frac{g \mu_B B}{\hbar} dt \end{aligned}$$

ดังนั้น $\vec{L}$ (และ $\vec{\mu}_L$ ด้วย) จะส่ายรอบ B ด้วยความถี่เชิงมุมที่มีขนาด

$$\omega_L = \frac{d\Omega}{dt} = \frac{g \mu_B B}{\hbar}$$

หรือ $\omega_L = g \frac{e}{2m} B$ (8.34)

จากสมการข้างต้น ω_L ไม่ขึ้นกับ L แต่เป็นฟังก์ชันของขนาดสนามแม่เหล็ก B ที่ให้แก่อะตอม ประจุ และมวลของอนุภาค

ในทำนองเดียวกันเราอาจขยายไปสู่ $\vec{\mu}_L$ และ $\vec{\mu}_J$ ดังนั้นจากสมการ (8.33) สรุปได้ว่า

$$\begin{aligned} \Delta E_L &= -\vec{\mu}_L \cdot \vec{B} = -\mu_L B \cos \theta \\ \Delta E_S &= -\vec{\mu}_S \cdot \vec{B} = -\mu_S B \cos \theta \\ \Delta E_J &= -\vec{\mu}_J \cdot \vec{B} = -\mu_J B \cos \theta \end{aligned} \quad (8.35)$$

ความถี่ที่สอดคล้องกับการส่ายรอบ B คือ

$$\begin{aligned} \omega_L &= g_L \frac{e}{2m} B \\ \omega_S &= g_S \frac{e}{2m} B \\ \omega_J &= g_J \frac{e}{2m} B \end{aligned} \quad (8.36)$$

8.5 ปรากฏการณ์ซีมาน

ในการทดลองการควอนไทซ์ของ $\vec{L}$, $\vec{S}$ และ $\vec{J}$ เมื่ออะตอมอยู่ในสนามแม่เหล็ก มี 3 ลักษณะด้วยกัน คือ

1) การสังเกตจากการทดลองของการควอนไทซ์โมเมนตัมเชิงมุมออร์บิทัล $\vec{L}$ เมื่ออะตอมอยู่ในสนามแม่เหล็กความเข้มสม่ำเสมอ เรียกว่า ปรากฏการณ์ซีมานปกติ (normal Zeeman effect)

2) การสังเกตจากการทดลองของการควอนไทซ์โมเมนตัมเชิงมุมรวม J เมื่ออะตอมอยู่ในสนามแม่เหล็กความเข้มสม่ำเสมอ เรียกว่า ปรากฏการณ์ซีมานผิดปกติ (anomalous Zeeman effect)

3) การสังเกตจากการทดลองของการควอนไทซ์โมเมนตัมเชิงมุมสปิน S เมื่ออะตอมอยู่ในสนามแม่เหล็กความเข้มไม่สม่ำเสมอ เรียกว่า การทดลองของสเตอร์น-เกอร์ลาช (Stern-Gerlach experiment)

ในที่นี้จะกล่าวเฉพาะปรากฏการณ์ซีมานปกติ และการทดลองของสเตอร์น-เกอร์ลาช สำหรับปรากฏการณ์ซีมานผิดปกติจะไม่กล่าวถึงเพราะค่อนข้างยุ่งยาก

ปรากฏการณ์ซีมานปกติ

พิจารณาอะตอมที่มีเฉพาะโมเมนตัมเชิงมุมออร์บิทัล L แต่ไม่มีโมเมนตัมเชิงมุมสปิน กล่าวคือ $S = 0$ (ในกรณีของอะตอมที่มีอิเล็กตรอนวาเลนซ์ตัวเดียว $s = \frac{1}{2}$ ดังนั้น $S \neq 0$ แต่สำหรับอะตอมที่มีอิเล็กตรอนวาเลนซ์ 2 ตัว แต่ละอิเล็กตรอนมี $s = \frac{1}{2}$ ผลรวมสองค่าที่เป็นไปได้คือ 0 หรือ 1) ถ้าอะตอมอยู่ในสนามแม่เหล็กความเข้มสม่ำเสมอ B ให้ทิศของสนามแม่เหล็กเป็นแกน Z การเปลี่ยนแปลงพลังงาน ΔE จากสมการ (8.35) คือ

$$\Delta E_L = -\vec{\mu}_l \cdot \vec{B} = -\mu_l B \cos \theta$$

จากสมการ (8.17) $\vec{\mu}_l = -\frac{e}{2m} \vec{L}$

รวมสองสมการข้างต้นจะได้

$$\Delta E_L = \frac{e}{2m} \vec{L} \cdot \vec{B} = \frac{e}{2m} LB \cos \theta$$

แต่ $L \cos \theta = L_z$ เมื่อ L_z เป็นองค์ประกอบของ L ดังนั้นจะได้

$$\Delta E_L = \frac{e}{2m} L_z B$$

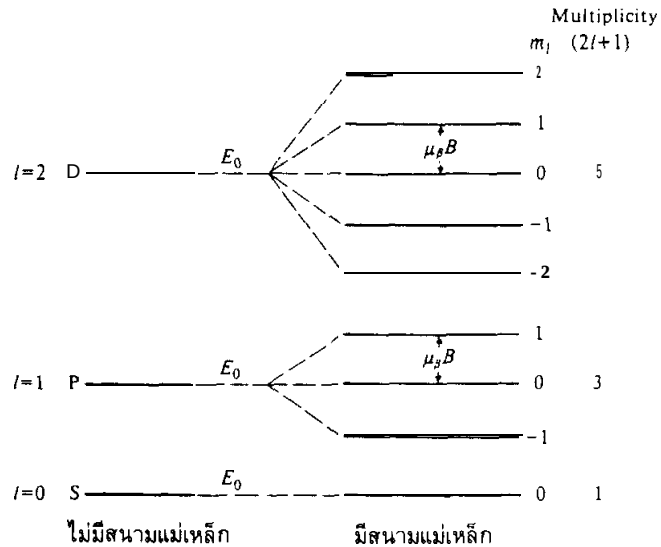
เนื่องจาก $L_z = m_l \hbar$ และ $e\hbar/2m = \mu_B$ เราอาจเขียนสมการข้างต้นได้เป็น

$$\Delta E_L = m_l \mu_B B \quad (8.37)$$

ถ้าอะตอมอยู่ในสถานะควอนตัมที่คล้อยจองกับเลขควอนตัมออร์บิทัล l และพลังงาน E_0 เมื่ออยู่ในสนามแม่เหล็ก B จะมีพลังงาน E โดยที่

$$E = E_0 + \Delta E_L = E_0 + m_l \mu_B B \quad (8.38)$$

สำหรับค่า l ที่กำหนดให้ m_l จะมีค่า $(2l+1)$ ค่า ได้แก่ $-\ell, -(\ell-1), \dots, -1, 0, 1, \dots, (\ell-1), \ell$ จากสมการ (8.38) E จะมีค่า $(2l+1)$ ค่าด้วย เช่น ถ้า $\ell=0, m_\ell=0$ จะได้ $E=E_0, \ell=1, m_\ell=-1, 0, 1$ จะได้ E จำนวน 3 ค่าคือ $E=E_0-\mu_B B, E=E_0$ และ $E=E_0+\mu_B B$ ในทำนองเดียวกัน $\ell=2$ จะได้ E จำนวน 5 ค่า รูป 8.13 แสดงการแยก สำหรับสถานะ $\ell=0$ (สถานะ S) $\ell=1$ (สถานะ P) และ $\ell=2$ (สถานะ D)



รูป 8.13 ระดับพลังงานของอะตอม ทางซ้ายมือไม่มีสนามแม่เหล็ก และทางขวามือมีสนามแม่เหล็ก ทำให้แต่ละระดับแยกเป็น $(2l+1)$ ระดับ

ถ้าสังเกตโมเมนต์เชิงมุมออร์บิทัล L โดยใช้ปรากฏการณ์ซีมานปกติ เราจะได้ข้อมูลเกี่ยวกับการแยกระดับพลังงาน เมื่อพิจารณาการเปลี่ยนสถานะระหว่างระดับพลังงานที่แยกเหล่านี้ ในกรณีที่ไม่มีสนามแม่เหล็กจะสังเกตการเปลี่ยนสถานะของความถี่ ν_0 ระหว่างระดับพลังงานเริ่มต้น E_0^i และระดับพลังงานสุดท้าย E_0^f ดังนั้น

$$h\nu_0 = E_0^i - E_0^f \quad (8.39)$$

เมื่อให้สนามแม่เหล็กความเข้มสม่ำเสมอ B จะทำให้ระดับพลังงานเริ่มต้นและสุดท้ายเกิดการแยก จากสมการ (8.38) จะได้

$$E^i = E_0^i + \Delta E_L^i = E_0^i + m_l^i \mu_B B$$

$$E^f = E_0^f + \Delta E_L^f = E_0^f + m_l^f \mu_B B$$

นำสมการทั้งสองลบกันและให้ ν เป็นความถี่ของการเปลี่ยนสถานะระหว่าง E^i และ E^f จะได้

$$h\nu = E^i - E^f = (E_0^i - E_0^f) + (m_l^i - m_l^f) \mu_B B$$

ให้ $\Delta m_l = m_l^i - m_l^f$

ดังนั้น $h\nu = h\nu_0 + \Delta m_l \mu_B B$

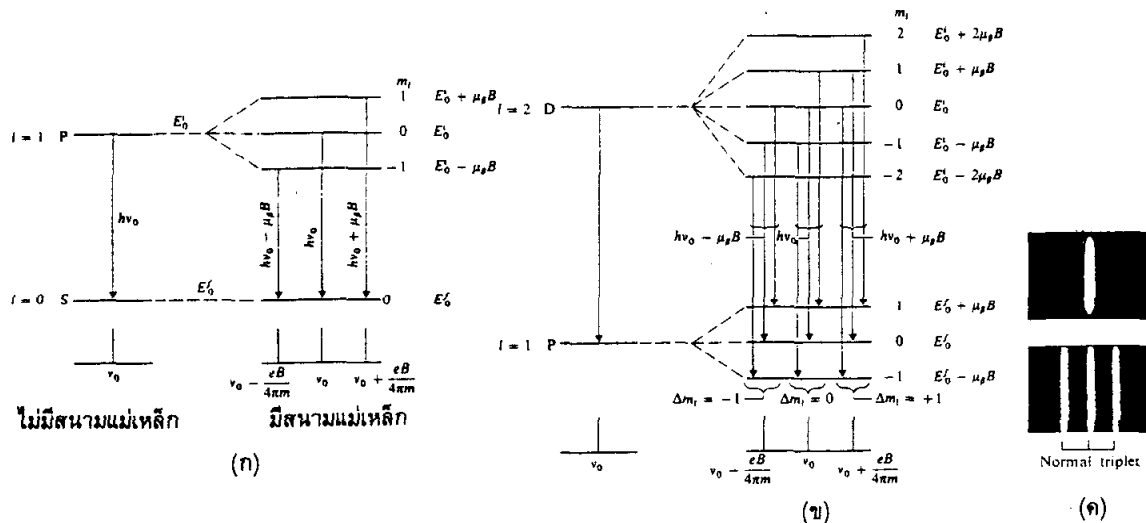
หรือ $\nu = \nu_0 + \Delta m_l \frac{eB}{4\pi m}$ (8.40)

จากกฎการคัดเลือก การเปลี่ยนสถานะระหว่าง E^i และ E^f ที่อนุญาตจะเกิดขึ้นเฉพาะค่า Δm_l เปลี่ยนไป 0 หรือ ± 1 กล่าวคือ

$$m_l^i - m_l^f = \Delta m_l = 0, \pm 1 \quad (8.41)$$

เราอาจสรุปได้ว่า เมื่ออะตอมอยู่ในสนามแม่เหล็ก B การเปลี่ยนสถานะเดิม (ด้วยความถี่ ν_0 เมื่อไม่มีสนามแม่เหล็ก) จะแทนด้วยการเปลี่ยนสถานะ 3 สถานะ ด้วยความถี่ต่อไปนี้

$$\nu = \nu_0 - \left(\frac{eB}{4\pi m}\right) \quad \nu = \nu_0 \quad \text{และ} \quad \nu = \nu_0 + \left(\frac{eB}{4\pi m}\right) \quad (8.42)$$



- รูป 8.14 ก) การเปลี่ยนสถานะระหว่างสถานะ P และสถานะ S ที่มีการแยกของระดับพลังงานตามปรากฏการณ์ซีมานปกติ
- ข) การเปลี่ยนสถานะระหว่างสถานะ D และสถานะ P ในปรากฏการณ์ซีมานปกติ
- ค) รูปถ่ายแสดงเส้นสเปกตรัมในปรากฏการณ์ซีมานปกติ

รูป 8.14 (ก) แสดงการเปลี่ยนสถานะระหว่างสถานะ P และสถานะ S ของปรากฏการณ์ซีมานปกติ ค่าที่วัดได้จากการทดลองสอดคล้องกับค่าที่คำนวณได้จากสมการ (8.42) รูป 8.14 (ข) แสดงการเปลี่ยนสถานะของปรากฏการณ์ซีมานปกติระหว่างสถานะ D และสถานะ P ตามกฎการคัดเลือกสมการ (8.41) จะได้การเปลี่ยนสถานะ 9 ค่า แต่เราสามารถสังเกตเห็นได้ 3 กลุ่ม (แต่ละกลุ่มประกอบด้วย 3 การเปลี่ยนสถานะ) ที่มีความถี่แตกต่างกัน ซึ่งเราสามารถคำนวณได้จากสมการ (8.42) รูป 8.12 (ค) แสดงรูปถ่ายของเส้นสเปกตรัมของทริฟเฟิลปกติ จากวิธีการที่กล่าวมาเป็นการพิสูจน์การควอนไทซ์ของ $\bar{L}$

ตัวอย่างที่ 1 เส้นสเปกตรัมที่สำคัญเส้นหนึ่งของแคลเซียม มีความยาวคลื่น $\lambda = 4226.73 \text{ \AA}$ [จากสถานะ P ไปยังสถานะ S] อะตอมแคลเซียมแสดงปรากฏการณ์ซีมานปกติเมื่ออยู่ในสนามแม่เหล็กความเข้มสม่ำเสมอ 4 เวเบอร์/(เมตร)² จงคำนวณหาความยาวคลื่นขององค์ประกอบทั้งสามที่เกิดจากการแยกของเส้นสเปกตรัมนี้ และความแตกต่างระหว่างความยาวคลื่น

วิธีทำ จากสมการ (8.42) ความถี่ ν ขององค์ประกอบทั้ง 3 คือ

$$\nu_1 = \nu_0 - \frac{eB}{4\pi m}, \nu_2 = \nu_0, \nu_3 = \nu_0 + \frac{eB}{4\pi m}$$

ดังนั้นการแยกระหว่าง องค์ประกอบทั้ง 3 คือ

$$\Delta\nu = \nu_2 - \nu_1 = \nu_3 - \nu_2 = \frac{eB}{4\pi m}$$

$$\begin{aligned} \text{หรือ } \Delta\nu &= \frac{eB}{4\pi m} = (1.7588 \times 10^{11} \frac{\text{คูลอมบ์}}{\text{กิโลกรัม}}) (\frac{1}{4\pi} \times 4 \frac{\text{เวเบอร์}}{(\text{เมตร})^2}) \\ &= 0.56 \times 10^{11} \text{ รอบ/วินาที} \end{aligned}$$

$$\text{จาก } \nu = \frac{c}{\lambda} \text{ หรือ } d\nu = -\frac{c}{\lambda^2} d\lambda$$

$$|d\lambda| = \frac{\lambda^2}{c} d\nu$$

$$= \frac{(4226.73 \times 10^{-10} \text{ เมตร})^2}{(3 \times 10^8 \text{ เมตร/วินาที})} (0.56 \times 10^{11} \text{ รอบ/วินาที})$$

$$= 0.33 \times 10^{-10} \text{ เมตร}$$

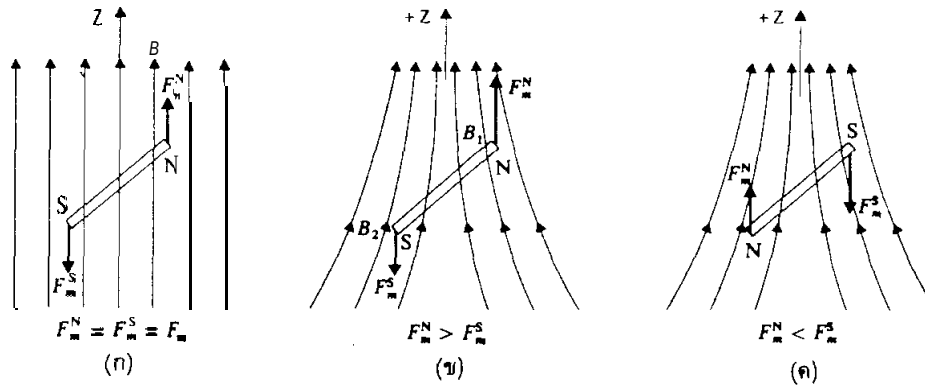
$$|d\lambda| = 0.33 \text{ \AA}$$

ดังนั้นความยาวคลื่นขององค์ประกอบทั้งสาม คือ

$$6226.40 \text{ \AA} \quad 6226.73 \text{ \AA} \quad 6227.06 \text{ \AA}$$

8.6 การทดลองของสเตอร์น-เกอลาค

ในปี ค.ศ.1921 สเตอร์นและเกอลาค (O.Stern and W.Gerlach) ได้ทำการทดลองซึ่งเป็นการพิสูจน์การควอนไทซ์ของโมเมนตัมเชิงมุมสปินโดยตรง การทดลองนี้ไม่ได้คำนึงถึงการเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอนดังเช่นในปรากฏการณ์ซีมาน แต่จะใช้อะตอมที่มี $\bar{L} = 0$ และ $S \neq 0$ วางในสนามแม่เหล็กความเข้มไม่สม่ำเสมอ



รูป 8.15 อะตอมเปรียบได้กับแท่งแม่เหล็ก วางอยู่ในสนามแม่เหล็ก ก) ความเข้มสม่ำเสมอ ข) และ ค) ความเข้มไม่สม่ำเสมอ

อิเล็กตรอนที่มีโมเมนตัมเชิงมุมในตัวเอง จะมีโมเมนต์แม่เหล็กในตัวเองด้วย เราอาจเปรียบอะตอมที่มีอิเล็กตรอนเหล่านี้ว่าเป็นแท่งแม่เหล็กเล็ก ๆ (ดูรูป 8.15) เมื่อวางไดโพลแม่เหล็ก (magnetic dipole) ในสนามแม่เหล็กความเข้มสม่ำเสมอ แรงที่กระทำต่อขั้วทั้งสองจะมีขนาดเท่ากันแต่ทิศทางตรงกันข้าม ทำให้เกิดแรงคู่ควบขึ้น ผลที่เกิดขึ้นคือทำให้อะตอมที่เป็นแม่เหล็กนี้เคลื่อนที่แบบหมุน (rotational motion) แต่ไม่เคลื่อนที่แบบย้ายตำแหน่ง (translational motion) แต่ถ้าวางไดโพลแม่เหล็กในสนามแม่เหล็กความเข้มไม่สม่ำเสมอ (ดูรูป 8.15 ข. และ ค.) จะเกิดการเคลื่อนที่แบบย้ายตำแหน่ง ไดโพลแม่เหล็กของอะตอมบางตัวจะมีลักษณะดังรูป 8.15 ข) คือแรงชี้ขึ้นมากกว่าแรงชี้ลง (เนื่องจาก $B_1 > B_2$) ทำให้ไดโพลเคลื่อนที่ไปตามแกน +Z ขณะเดียวกันอะตอมบางตัวจะมีลักษณะดังรูป 8.15 ค) และเคลื่อนที่ไปตามแกน -Z พิจารณาแรงที่กระทำต่อไดโพลของอะตอม กรณี $\bar{L} = 0$ แต่ $S \neq 0$ จากสมการ (8.35) การเปลี่ยนแปลงพลังงาน ΔE_s เมื่ออะตอมอยู่ในสนามแม่เหล็ก B คือ

$$\Delta E_s = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B} = \mu_s B \cos \theta$$

เมื่อ
$$\vec{\mu}_s = -g_s \frac{e}{2m} \vec{S}$$

แทนค่า μ_s ลงในสมการข้างต้น จะได้

$$\begin{aligned}\Delta E_s &= g_s \frac{e}{2m} \vec{S} \cdot \vec{B} \\ &= g_s \frac{e}{2m} S B \cos \theta\end{aligned}$$

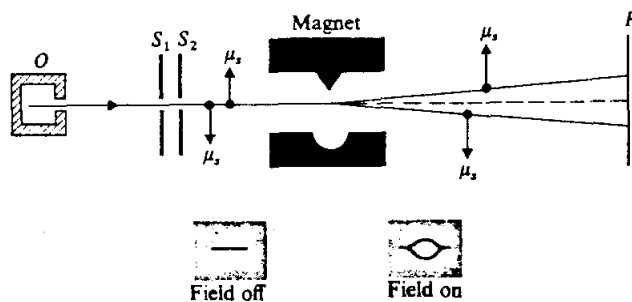
แต่ $S \cos \theta = S_z = m_s \hbar$ ดังนั้น

$$\Delta E_s = g_s m_s \frac{e \hbar}{2m} B \quad (8.43)$$

เนื่องจากอะตอมอยู่ในสนามแม่เหล็กความเข้มไม่สม่ำเสมอ แรงลัพธ์เท่ากับอนุพันธ์ของ ΔE_s สัมพันธ์กับ z แกน z เป็นทิศที่สนามแม่เหล็กไม่สม่ำเสมอและเป็นแกนสำหรับการควอนไทซ์ของสปิน กล่าวคือ

$$\begin{aligned}F_z &= -\frac{d}{dz} (\Delta E_s) \\ \text{หรือ } F_z &= -g_s m_s \frac{e \hbar}{2m} \frac{dB}{dz}\end{aligned} \quad (8.44)$$

เมื่อ dB/dz เป็นความไม่สม่ำเสมอของสนามแม่เหล็ก สมมติว่า $dB/dz > 0$, $s = \frac{1}{2}$, $m_s = +\frac{1}{2}$ จะทำให้อะตอมเคลื่อนที่ไปตามแกน $-z$ และในกรณี $m_s = -\frac{1}{2}$ อะตอมจะเคลื่อนที่ไปตามแกน $+z$ เนื่องจากไดโพลของอะตอมในลำอะตอมเรียงตัวอย่างกระจัดกระจาย ดังนั้นลำอะตอมหลังจากผ่านเข้าไปในสนามแม่เหล็กความเข้มไม่สม่ำเสมอจะแยกออกเป็น 2 ลำ

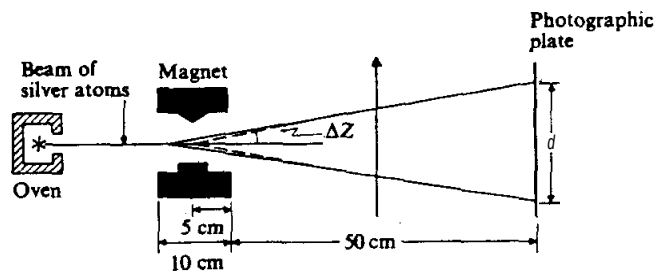


รูป 8.16 แสดงการจัดเครื่องมือการทดลองของสเตอร์นและเกอลาค

รูป 8.16 แสดงการจัดเครื่องมือการทดลอง ลำอะตอมของเงิน (A_g) จากเตาอบ O ถูกทำให้แคบด้วยช่องแคบ S แล้วผ่านเข้าไปในสนามแม่เหล็กความเข้มไม่สม่ำเสมอ จากนั้นให้ตกกระทบบนฉาก P ส่วนล่างของรูป 8.16 แสดงภาพบนฉาก P เมื่อไม่มีสนามแม่เหล็กและเมื่อมีสนามแม่เหล็กความเข้มไม่สม่ำเสมอ

สำหรับอะตอมของเงิน สถานะพื้นคือ $5^2S_{1/2}$ แสดงว่า $\ell=0, j=s=\frac{1}{2}$ ดังนั้น $m_s=\pm\frac{1}{2}$ จากผลการทดลอง มีลติพลิตีเท่ากับ 2 ดังนั้น $2s+1=2$ หรือ $s=\frac{1}{2}$ ซึ่งตรงกับการสมมติเลขควอนตัมสปินของอิเล็กตรอน การทดลองนี้ไม่เพียงพิสูจน์การควอนไทซ์ของ S เท่านั้นแต่ยังพิสูจน์ว่า $s=\frac{1}{2}$ ด้วย

ตัวอย่างที่ 2 ในการทดลองของสเตอร์นและเกอลาค ลำอะตอมของเงินได้จากเตาอบอุณหภูมิ 1500°K แล้วผ่านลำอะตอมนี้เข้าไปในสนามแม่เหล็กความเข้มไม่สม่ำเสมอ โดยที่เกร็ดเดียวของสนามมีค่า 20000 เกาส์/ซม. (10^4 เกาส์ = 1 เวเบอร์/ม.²) และตั้งฉากกับลำอะตอม ผิวหน้าของขั้วยาว 10 ซม. จงคำนวณหาระยะห่างระหว่างลำทั้งสองที่แยกจากกันบนฉาก ซึ่งวางห่างออกไป 50 ซม. (ดูรูป)



จากสมการ (8.44) (ไม่คิดเครื่องหมายลบ)

$$F_z = g_s m_s \frac{eh}{4\pi m} \frac{dB}{dZ}$$

$$= g_s m_s \mu_B \frac{dB}{dZ}$$

ความเร่ง a ของอะตอมเงินที่มีมวล M ในทิศ z คือ

$$a = \frac{F_z}{M} = \frac{g_s m_s \mu_B (dB/dZ)}{M} \quad (8.45)$$

เนื่องจากการเบนไป ΔZ ในทิศ Z คือ

$$\Delta Z = \frac{1}{2} at^2 \quad (8.46)$$

โดยที่ t เป็นช่วงเวลาเมื่ออะตอมเงินใช้เคลื่อนที่ผ่านสนามแม่เหล็ก ณ บริเวณผิวหน้าของขั้วยาว ℓ กล่าวคือ

$$t = \frac{\ell}{v} \quad (8.47)$$

v เป็นความเร็วของอะตอมเงิน (สมมติว่าคงที่) แทนค่า a และ t จากสมการ (8.45) และ (8.47) ลงในสมการ (8.46) จะได้

$$\Delta Z = \frac{1}{2} g_s m_s \mu_B \frac{dB}{dZ} \cdot \frac{\ell^2}{v^2} \quad (8.48)$$

ตามทฤษฎีจลน์ของก๊าซ อะตอมที่ $T^\circ\text{K}$ มีพลังงานจลน์ $\frac{3}{2}kT$ เมื่อ k คือค่าคงที่ของโบลทซ์มานน์ ดังนั้น $\frac{1}{2}Mv^2 = \frac{3}{2}kT$

แทนค่า Mv ลงในสมการ (8.48) ได้

$$\begin{aligned} \Delta Z &= \frac{1}{2} \frac{g_s m_s \mu_B \ell^2}{3kT} \frac{dB}{dZ} \\ &= \frac{1}{2} \cdot 2 \left(\pm \frac{1}{2}\right) \frac{(0.93 \times 10^{-23} \text{ J/wb/m}^2) (10 \text{ cm})^2}{3 (1.38 \times 10^{-23} \text{ J/}^\circ\text{K}) (1500^\circ\text{K})} \quad (2 \text{ wb/m}^2/\text{cm}) \\ &= 0.015 \text{ cm} \end{aligned}$$

ΔZ คือการเบนของลำอะตอม (ที่ผ่านเข้าไป) เมื่อมันออกจากขั้วแม่เหล็ก (ดูรูป) การเบน d ที่แผ่น P กำหนดโดย

$$\frac{d}{2\Delta Z} = \frac{55 \text{ cm}}{5 \text{ cm}} = 11$$

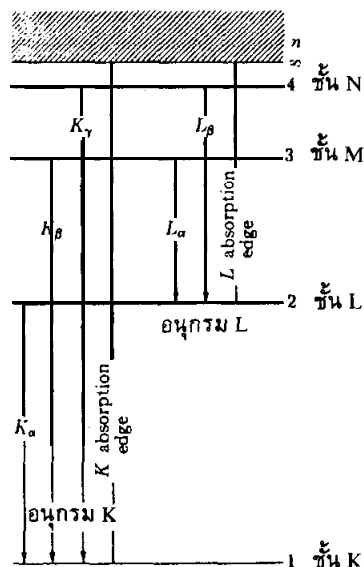
$$\begin{aligned} d &= 2 \cdot 2 \Delta Z \\ &= 22 \times 0.015 \text{ cm} \\ &= 0.330 \text{ cm} \end{aligned}$$

8.7 สเปกตรัมของรังสีเอกซ์

จากการศึกษาการเกิดรังสีเอกซ์ในบทที่ 2 แสดงให้เห็นว่าพลังงานสูงสุดของโฟตอนรังสีเอกซ์ขึ้นกับพลังงานของอิเล็กตรอนที่วิ่งมาชนเป้าที่อยู่หนึ่ง นั่นคือขึ้นกับความต่างศักย์ (หลายพันโวลต์) ที่ให้แก่หลอดรังสีเอกซ์ ลักษณะสเปกตรัมของรังสีเอกซ์จากเป้าใด ๆ จะมีการกระจายการแผ่รังสีอย่างต่อเนื่องทุกค่าความถี่จนถึงความถี่สูงสุดซึ่งเป็นสเปกตรัมต่อเนื่อง บางครั้งเราจะพบยอดแหลมบนสเปกตรัมต่อเนื่อง ตำแหน่งของเส้นสเปกตรัมที่ปรากฏนี้ขึ้นกับชนิดของเป้า เราเรียกว่าเป็นลักษณะเฉพาะของรังสีเอกซ์

ดังได้กล่าวมาแล้วว่าสเปกตรัมต่อเนื่องของรังสีเอกซ์เกิดจากขบวนการเบรึมสตราลิ่ง สำหรับสเปกตรัมลักษณะเฉพาะของรังสีเอกซ์เกิดจากการเปลี่ยนสถานะระหว่างสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนตัวใน (inner electron) เช่นถ้าอิเล็กตรอนในชั้น K ถูกกระตุ้นให้หลุดจากอะตอม

อิเล็กตรอนในชั้น L, M หรืออื่น ๆ สามารถกระโดดเข้าไปยังสถานะว่างในชั้น K ได้ การเปลี่ยนสถานะเช่นนี้จะมีการปล่อยโฟตอนออกมามีพลังงานเท่ากับผลต่างของระดับทั้งสอง ดูรูป 8.17

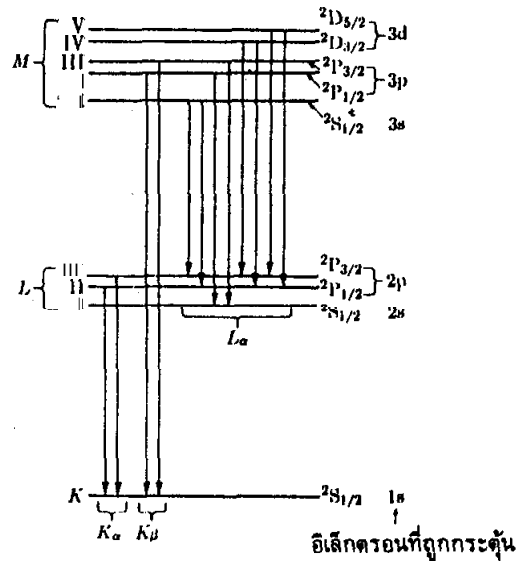


รูป 8.17 การเปลี่ยนสถานะรังสีเอกซ์ในอะตอมที่มี $Z \sim 36$

การเปลี่ยนสถานะระหว่างระดับพลังงานเหล่านี้ทำให้เกิดอนุกรมของเส้นสเปกตรัมรังสีเอกซ์สำหรับแต่ละธาตุ โดยทั่วไปแล้วสัญลักษณ์ที่แสดงการเปลี่ยนสถานะเมื่ออิเล็กตรอนจากชั้น L หรือ M หรือ N หรืออื่น ๆ กระโดดไปยังสถานะว่างในชั้น K เรียกว่าเส้น K และมีอักษรกรีกกำกับด้วยเพื่อแสดงถึงชั้นเริ่มต้น สำหรับเส้นอื่น ๆ เช่นเส้น L แสดงดังตาราง 8.3

ตาราง 8.3 สัญลักษณ์สเปกตรัมรังสีเอกซ์

การเปลี่ยนสถานะ	สัญลักษณ์
L - K	K_{α}
M $\rightarrow$ K	K_{β}
N $\rightarrow$ K	K_{γ}
O $\rightarrow$ K	K_{δ}
M $\rightarrow$ L	L_{α}
N $\rightarrow$ L	L_{β}
O $\rightarrow$ L	L_{γ}
...	...



รูป 8.18 ผลของสปิน-ออร์บิตคัปปลิงต่อการเปลี่ยนสถานะรังสีเอกซ์

ความจริงแล้วการเปลี่ยนสถานะของรังสีเอกซ์ยุ่งยากกว่าที่แสดงในรูป 8.17 ระดับพลังงานส่วนใหญ่มีการแตกออกเป็นหลายระดับซึ่งเกิดขึ้นเนื่องจาก สปิน-ออร์บิตคัปปลิง ดังแสดงในรูป 8.18 ดังนั้นเส้น K_α และ K_β เป็นเส้นคู่ เส้น L_α ประกอบด้วยเส้นใกล้ ๆ กัน 8 เส้น และอื่น ๆ

8.8 ตารางธาตุ

ในการศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพ และทางเคมีของธาตุแต่ละชนิด เราจะศึกษาจากตารางธาตุ (periodic table) เม็นเดลิฟ (Dmitri Mendeleev) ชาวยุโรป และ เมย์เยอร์ (Lothar Meyer) ชาวเยอรมันได้เป็นผู้เสนอรูปแบบของตารางธาตุ ซึ่งเป็นที่รู้จักกันในปัจจุบัน โดยเรียงธาตุตามน้ำหนักอะตอม และแบ่งเป็นพวกตามสมบัติที่คล้ายกัน

การจัดเรียงธาตุในตารางธาตุจะจัดธาตุที่มีสมบัติทางเคมีและกายภาพที่คล้ายกัน หรือเหมือนกันมารวมกันเป็นหมู่ (group) จัดแบ่งได้ 8 หมู่ หมู่ I ถึงหมู่ VIII ในแนวดังตามรูป 8.19 ส่วนในแนวนอนของตารางธาตุจะแบ่งเป็นคาบ (period) คุณสมบัติของธาตุในคาบเดียวกันจะแตกต่างกันจากธาตุทางซ้ายมาทางขวาของคาบ ในหมู่เดียวกันคุณสมบัติของธาตุจะไม่เปลี่ยนแปลงไปตามค่าเลขอะตอม แต่ในคาบเดียวกันคุณสมบัติของธาตุจะเปลี่ยนแปลงไปตามเลขอะตอม

แต่ละช่องของธาตุในตารางธาตุ จะมีเลขอะตอมอยู่ด้านบน ตามด้วยสัญลักษณ์ของธาตุ หน้าหน้าอะตอมของธาตุ และเลขแสดงจำนวนอิเล็กตรอนใน 2 ชั้นย่อย เลขควอนตัมจะถูกกำหนดตามหลักการกีดกันของเพาลี

Group	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Period	1	2	3	4	5	6	7	8
1	1 H 1.00794	2 He 4.00260						
2	3 Li 6.941	4 Be 9.00719	5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.180
3	11 Na 22.990	12 Mg 24.305	13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.065	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
4	19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.88	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845
5	37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc 98.906	44 Ru 101.07
6	55 Cs 132.905	56 Ba 137.327	57-71 La-Lu 138.905-175.053	72 Hf 178.49	73 Ta 180.948	74 W 183.85	75 Re 186.207	76 Os 190.23
7	87 Fr (223)	88 Ra (226)	89-103 Ac-Lr (227)-(261)	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (266)	107 Bh (264)	108 Hs (277)

27 Co 58.933	28 Ni 58.71	29 Cu 63.546	30 Zn 65.38
39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94
43 Tc 98.906	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42
47 Ag 107.868	48 Cd 112.411	49 In 114.818	50 Sn 118.710
51 Sb 121.757	52 Te 127.60	53 I 126.905	54 Xe 131.29
55 Ba 137.327	56 La 138.905	57 Ce 140.12	58 Pr 140.908
59 Nd 144.24	60 Pm (145)	61 Sm 150.35	62 Eu 151.964
63 Gd 157.25	64 Tb 158.925	65 Dy 162.50	66 Ho 164.930
67 Er 167.26	68 Tm 168.934	69 Yb 173.04	70 Lu 174.967
71 La 138.905	72 Ce 140.12	73 Pr 140.908	74 Nd 144.24
75 Pm (145)	76 Sm 150.35	77 Eu 151.964	78 Gd 157.25
79 Tb 158.925	80 Dy 162.50	81 Ho 164.930	82 Er 167.26
83 Tm 168.934	84 Yb 173.04	85 Lu 174.967	86 Hf 178.49
87 Ta 180.948	88 W 183.85	89 Re 186.207	90 Os 190.23
91 Ir 186.207	92 Pt 195.084	93 Au 196.967	94 Hg 200.59
95 Tl 204.38	96 Pb 207.2	97 Bi 208.98	98 Po (209)
99 At (210)	100 Rn (222)	101 Fr (223)	102 Ra (226)

57 La 138.905	58 Ce 140.12	59 Pr 140.908	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.35	63 Eu 151.964	64 Gd 157.25	65 Tb 158.925	66 Dy 162.50	67 Ho 164.930	68 Er 167.26	69 Tm 168.934	70 Yb 173.04	71 Lu 174.967
72 Ce 140.12	73 Pr 140.908	74 Nd 144.24	75 Pm (145)	76 Sm 150.35	77 Eu 151.964	78 Gd 157.25	79 Tb 158.925	80 Dy 162.50	81 Ho 164.930	82 Er 167.26	83 Tm 168.934	84 Yb 173.04	85 Lu 174.967	86 Hf 178.49
87 Ta 180.948	88 W 183.85	89 Re 186.207	90 Os 190.23	91 Ir 186.207	92 Pt 195.084	93 Au 196.967	94 Hg 200.59	95 Tl 204.38	96 Pb 207.2	97 Bi 208.98	98 Po (209)	99 At (210)	100 Rn (222)	101 Fr (223)

รูป 8.19 แสดงตารางธาตุ

ถ้าพิจารณาในคาบแรกประกอบด้วยธาตุ 2 ตัว คือ ${}^1\text{H}$ และ ${}^2\text{He}$ จัดอยู่ในหมู่ที่ I และหมู่ที่ VIII ตามลำดับ คาบที่ 2 ประกอบด้วยธาตุ 8 ตัว ได้แก่ ${}^3\text{Li}$, ${}^4\text{Be}$, ${}^5\text{B}$, ${}^6\text{C}$, ${}^7\text{N}$, ${}^8\text{O}$, ${}^9\text{F}$ และ ${}^{10}\text{Ne}$ ทั้งหมดอยู่ตั้งแต่หมู่ที่ I จนถึงหมู่ที่ VIII คาบที่ 3 ประกอบด้วยธาตุ 8 ตัว เช่นกัน ส่วนธาตุในคาบที่ 4 เริ่มจาก ${}^{19}\text{K}$ ถึง ${}^{20}\text{Ca}$ จัดอยู่ในหมู่ I และ II ตามลำดับ แต่ธาตุอีก 10 ตัว ${}^{21}\text{Sc}$, ${}^{22}\text{Ti}$, ${}^{23}\text{V}$, ${}^{24}\text{Cr}$, ${}^{25}\text{Mn}$, ${}^{26}\text{Fe}$, ${}^{27}\text{Co}$, ${}^{28}\text{Ni}$, ${}^{29}\text{Cu}$ และ ${}^{30}\text{Zn}$ ไม่เหมือนธาตุในคาบที่ 2 และ 3 ซึ่งอยู่ในหมู่ที่ III ถึง VIII แต่ธาตุทั้ง 10 ตัวนี้ที่ปรากฏอยู่ในระหว่างธาตุหมู่ II และ III จัดเป็นธาตุทรานสิชัน (transition elements) และนับเป็นธาตุทรานสิชันแถวแรก ธาตุเหล่านี้เป็นโลหะซึ่งมีคุณสมบัติคล้ายกัน ถัดจากธาตุทรานสิชันจะเป็นธาตุอีก 6 ตัว ซึ่งอยู่ในหมู่ III ถึง VIII ตามลำดับ ในคาบที่ 5 จะมีธาตุ 8 ตัวที่อยู่ในหมู่ I-VIII และมีธาตุทรานสิชันอีก 10 ตัว คาบที่ 6 นอกจากจะมีธาตุ 8 ตัวในหมู่ I ถึง VIII แล้วยังมีธาตุอีก 15 ตัว จัดเป็นธาตุที่หาได้ยากเรียกว่า ธาตุแลร์เอิร์ท (rare earth elements) หรือแลนธาไนด์ (lanthanides) ส่วนคาบที่ 7 ซึ่งเริ่มจาก ${}^{87}\text{Fr}$ และ ${}^{88}\text{Ra}$ นอกจากนี้ยังมีธาตุอีก 15 ตัว เรียกว่า ธาตุแอกติไนด์ (actinides) ธาตุเหล่านี้ที่มีเลขอะตอม $Z = 93$ ถึง 103 หรือสูงกว่านี้ สามารถสังเคราะห์ขึ้นมาได้ในห้องปฏิบัติการและส่วนมากแล้วไม่เสถียร ธาตุแอกติไนด์ที่มี $Z > 92$ จะเรียกว่าธาตุทรานซูรานิก (transuranic elements)

เราจะเห็นได้ว่าธาตุทั้งหลายถูกจัดเรียงเป็น 7 คาบ 8 กลุ่ม และ 3 อนุกรม คือ ทรานสิชัน แลนธาไนด์ และแอกติไนด์

สรุป

หลักการกีดกันของเพาลีกล่าวว่าไม่มีอิเล็กตรอนตัวใดตัวหนึ่งตั้งแต่ 2 ตัวขึ้นไปอยู่ในสถานะควอนตัมเดียวกันได้

สถานะควอนตัมทั้งหมดสำหรับค่า n ที่กำหนดให้ คือ $N_l = 2n^2$ การบรรจุอิเล็กตรอนในอะตอมจะเป็นไปตามลำดับดังนี้

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} \dots$$

โมเมนต์เชิงมุมรวมของอะตอมที่มีอิเล็กตรอนหลายตัวอาจหาได้โดยวิธีของ L-S คัปปลิง หรือ j-j คัปปลิง

ระดับพลังงานของอะตอมไฮโดรเจน คือ

$$E_n = -Z_{\text{eff}} \frac{Rch}{n^2}$$

การเปลี่ยนสถานะต้องเป็นไปตามกฎการคัดเลือก

$$\Delta l = \pm 1 \text{ และ } \Delta j = 0, \pm 1$$

โมเมนต์แม่เหล็กในหน่วยของบอร์แมกนีตอน คือ $\mu_B = e\hbar/2m$ สำหรับอะตอมอัตราส่วนของไดโพลโมเมนต์แม่เหล็กในหน่วยบอร์แมกนีตอน กับโมเมนต์เชิงมุมในหน่วย $\hbar$ เรียกว่าอัตราส่วนไจโรแมกนีติก กล่าวคือ

$$\frac{\bar{\mu}_l/\mu_B}{L/\hbar} = g_l$$

สำหรับ g_l และ g_j มีรูปแบบคล้ายสมการข้างต้น อัตราส่วนนี้เรียกว่า แลนดี จี แฟกเตอร์

เมื่ออะตอมซึ่งมีโมเมนต์แม่เหล็ก $\bar{\mu}$ อยู่ในสนามแม่เหล็กความเข้มสม่ำเสมอ $\vec{B}$ พลังงานของอะตอมจะเปลี่ยนไป กำหนดโดย

$$\Delta E = \bar{\mu} \cdot \vec{B}$$

ตามทฤษฎีของลาร์เมอร์ ความถี่เชิงมุมของการส่าย คือ

$$\omega_L = g_l \frac{e}{2m} B$$

สำหรับ ω_s และ ω_j มีรูปแบบคล้ายกัน

การพิสูจน์ว่า $\vec{L}$, $\vec{S}$ และ $\vec{J}$ ควอนไทซ์อาจทำได้โดยวิธีของปรากฏการณ์ซีมานปกติ การทดลองของสเตอร์น-เกอร์ลาช และปรากฏการณ์ซีมานผิดปกติ

ในปรากฏการณ์ซีมานปกติ ความถี่ที่สังเกตได้คือ

$$\nu = \nu_0 \quad \nu = \nu_0 \pm \frac{eB}{4\pi m}$$

ในการทดลองของสเตอร์น-เกอลาค แรงที่กระทำต่อไดโพลของอะตอม คือ

$$F_z = -\frac{d}{dz} (\Delta E_s) \text{ เมื่อ } \Delta E_s = g_s m_s \frac{e\hbar}{4\pi m} B$$

รังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะเกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนชั้นในถูกกระตุ้นให้หลุดจากอะตอม
อิเล็กตรอนจากชั้นนอกจะกระโดดไปยังสถานะว่างชั้นในที่ใกล้เคียงกว่า

แบบฝึกหัดบทที่ 8

- พิจารณาอะตอมที่มีโครงรูปอิเล็กตรอนเป็น $1s^2 2s^2 2p^1$ จงหาค่าของ l, s, j และค่าของโมเมนตัมเชิงมุม L, S และ J ที่คล้อยจองกับ l, s และ j ดังกล่าว ตามลำดับ
- อะตอม ${}_3\text{Li}$ อยู่ในสถานะพื้น สมมติไม่มีสปิน-ออร์บิตัลปลิง (g) เลขควอนตัมของอิเล็กตรอนแต่ละตัวคืออะไร (ข) เลขควอนตัมของอิเล็กตรอนตัวที่ 3 สำหรับสถานะกระตุ้นต่ำสุด 2 สถานะ ของอะตอมนี้
- พลังงานการแตกตัวเป็นไอออนของอะตอมโซเดียมคือ 5.13 eV ความยาวคลื่นของเส้น D ของโซเดียมเท่ากับ 5890 Å และ 5896 Å จากข้อมูลเหล่านี้จึงคำนวณหาระดับพลังงาน ซึ่งเป็นจุดกำเนิดเส้น D ของโซเดียม ระดับพลังงานทั้งสองนี้ห่างกันกี่ eV
- จงเขียนโครงรูปอิเล็กตรอนของ Li ($z=3$) สมมติว่า Li เป็นอะตอมที่คล้ายไฮโดรเจน จงคำนวณหาพลังงานการแตกตัวเป็นไอออน ของอิเล็กตรอนวาเลนซ์ 2s และเปรียบเทียบค่าที่คำนวณได้นี้กับค่าจากการทดลอง (5.39 eV) ค่าคงที่การบังและประจวบกันยังผลมีค่าเท่าใด
- สมมติว่าอิเล็กตรอนในอะตอมไฮโดรเจนเคลื่อนที่ในวงโคจรวงหนึ่งของ 3 วงสำหรับวงโคจรของบอร์ ในแต่ละวงโคจรจงคำนวณ (ก) กระแสไฟฟ้า (ข) ไดโพลโมเมนต์แม่เหล็ก และสรุปสำหรับวงโคจรใด ๆ ได้อย่างไร
- ธาตุต่อไปนี้ ธาตุใดที่สามารถแสดงปรากฏการณ์ซีมานปกติได้
 ${}_{10}\text{Ne}, {}_{21}\text{Sc}, {}_{38}\text{Sr}, {}_{80}\text{Hg}$
- พิจารณาอะตอมที่วางในสนามแม่เหล็ก 1.0 เวเบอร์/เมตร² ซึ่งมี $l=2$ และโมเมนต์แม่เหล็ก 2 บอร์แมกนีตอน จงคำนวณ (ก) อัตราการส่าย (ข) แรงคู่ควบที่กระทำต่ออะตอม กำหนดให้โมเมนต์แม่เหล็กทำมุม 45°
- สมมติว่าการแยกกันระหว่าง 2 องค์ประกอบของปรากฏการณ์ซีมานแบบปกติ คือ 4×10^{10} รอบ/วินาที สนามแม่เหล็ก B ควรมีค่าเป็นเท่าใด จึงสามารถสังเกตเห็นเส้นสเปกตรัมเหล่านี้ได้โดยสเปกโตรมิเตอร์ที่มีกำลังขยายเส้นที่ห่างกัน 0.05 Å
- ในการทดลองของสเตอร์น-เกอร์ลาช อะตอมเงินถูกทำให้ร้อน 1000°K จากนั้นผ่านลำแคบ ๆ ของอะตอมเหล่านี้เข้าไปในสนามแม่เหล็กความเข้มไม่สม่ำเสมอที่มีเกรเดียนต์ 0.75 เวเบอร์/ม.²/ซม. เป็นระยะทาง 10 ซม. หลังจากนั้นลำอะตอมเคลื่อนที่ไปอีก 12 ซม. ก่อนที่จะตกกระทบบนแผ่นฟิล์ม จงคำนวณหาระยะห่างระหว่างองค์ประกอบของลำอะตอมบนแผ่นฟิล์ม ใช้ความเร็วเฉลี่ยที่หาจากความสัมพันธ์ $\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}kT$

10. ถ้าอะตอมไฮโดรเจนที่มีความเร็ว 10^6 ซม./วินาที ผ่านเข้าไปในสนามแม่เหล็กเกรเดียนต์ 0.5 เวเบอร์/ม.²/ซม. เป็นระยะทาง 50 ซม. จงคำนวณ (ก) แรงที่กระทำต่ออะตอม (ข) ระยะการขจัดในแนวดิ่ง