

บรรยาย 14 อะตอมในตารางธาตุ  
SCPY152, ฟิสิกส์-คณะวิทยาศาสตร์-มหิดล, ภาคปลาย 2564-65

อุดม รอบคอบ

9 มีนาคม 2565

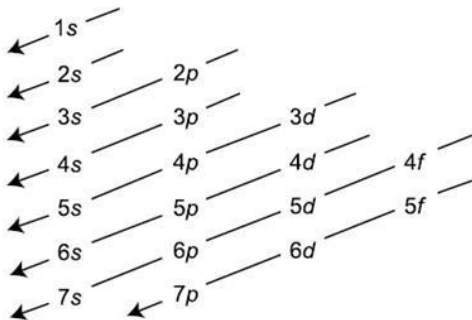
- ▶ จากกรณีอะตอมฮีเลียม เราพบว่า แรงผลักคูลอมบ์ระหว่างอิเล็กตรอนและสปินของอิเล็กตรอน มีผลอย่างมากต่อโครงสร้างพลังงานของอิเล็กตรอนในอะตอม (ยังไม่ได้พิจารณาถึงผลกระทบต่อฟังก์ชันสถานะของอิเล็กตรอนโดยตรง)
- ▶ ด้วยเหตุนี้ การพิจารณาโครงสร้างพลังงานอิเล็กตรอนในอะตอมที่มีหลายอิเล็กตรอนในรายละเอียดโดยตรงจึงเป็นเรื่องยาก และเป็นไปไม่ได้ สิ่งที่เราทำได้ และยอมรับได้ คือการตั้งสมมติฐานเพื่อการประมาณค่าบางอย่าง โดยใช้พื้นฐานของอะตอมที่มีอิเล็กตรอนตัวเดียว (อะตอมเสมือนไฮโดรเจน)

- ▶ เราเริ่มต้นด้วยอะตอมเหมือนไฮโดรเจนที่มี  $Z$  โปรตอน ที่มีความต้องการ  $Z$  อิเล็กตรอน จำนวนอิเล็กตรอนที่จะถูกบรรจุลงในออร์บิทัลอะตอมจะเท่ากับจำนวนออร์บิทัลย่อย (ระบุด้วยเลขควอนตัม  $m$ ) ในแต่ละออร์บิทัล  $l$  ซึ่งเท่ากับ  $2l + 1$  และเพิ่มด้วยจำนวนหลายหลายของการวางตัวของสปินของอิเล็กตรอน (spin multiplicity) ซึ่งเท่ากับ 2 สำหรับสปิน  $s = 1/2$

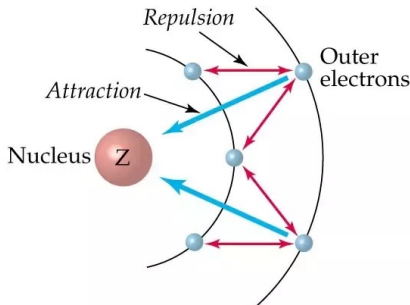
$$N_l = 2(2l + 1) \mapsto N_s = 2, N_p = 6, N_d = 10$$

- ▶ การบรรจุอิเล็กตรอน จะเรียงตามลำดับชั้นหลัก  $n$  และออร์บิทัล  $l$  ซึ่งเป็นไปตามหลักการของ Aufbau ดังนี้
  - ▶ อิเล็กจะถูกบรรจุในลำดับชั้น  $n + l$  ต่ำสุดก่อน
  - ▶ สำหรับลำดับชั้นที่มีค่า  $n + l$  เท่ากัน อิเล็กตรอนจะถูกบรรจุลงในลำดับชั้นที่มีค่า  $n$  น้อยกว่า ก่อน

- ▶ แผนภาพลำดับการบรรจุอิเล็กตรอนในออร์บิทัลอะตอม ตามหลักการของ Aufbau



- ▶ โครงสร้างพลังงานอิเล็กตรอนในอะตอม จะใช้แบบแผนเดิมของอะตอมเหมือนไฮโดรเจน แต่มีการปรับเปลี่ยนค่าประจุ  $+Ze$  ที่นิวเคลียสอะตอม เป็นประจួយังผล (effective charge)  $+Z_{eff}e$  อันเนื่องมาจากแรงผลักคูลอมบ์ระหว่างอิเล็กตรอน ซึ่งถูกมองว่าเป็นการ *บดบัง* (shielding) ประจุที่นิวเคลียสของ อิเล็กตรอนวงนอก จากอิเล็กตรอนวงใน



- ▶ ค่าของ  $Z_{eff}$  ถูกคำนวณโดยตรงด้วยวิธีเชิงตัวเลข และปรากฏค่าตามตาราง

Slater effective nuclear charges,  $Z_{eff}$ 

| <b>Z</b> | <b>1s</b> | <b>2s</b> | <b>2p</b> |
|----------|-----------|-----------|-----------|
| 1 (H)    | 1.0       |           |           |
| 2 (He)   | 1.7       |           |           |
| 3 (Li)   | 2.7       | 1.3       |           |
| 4 (Be)   | 3.7       | 1.95      |           |
| 5 (B)    | 4.7       | 2.6       | 2.6       |
| 6 (C)    | 5.7       | 3.25      | 3.25      |
| 7 (N)    | 6.7       | 3.9       | 3.9       |
| 8 (O)    | 7.7       | 4.55      | 4.55      |
| 9 (F)    | 8.7       | 5.2       | 5.2       |
| 10 (Ne)  | 9.7       | 5.85      | 5.85      |

ตัวอย่างพลังงานในสถานะพื้นของฮีเลียม

$$E_g = 2 \times Z_{eff}^2(-13.6\text{eV}) = -78.608\text{eV}$$

► การเรียงลำดับชั้นพลังงานอิเล็กตรอนในอะตอม



- ▶ ตามปกติ การบรรจุอิเล็กตรอนลงในวงใน (inner shell) จะเต็มทุกออร์บิทัลย่อย ( $l, m$ )
- ▶ แต่สำหรับวงนอก (outer shell) หรือวงวาเลนซ์ (valence shell) การบรรจุอิเล็กตรอนลงในออร์บิทัลย่อย ( $l, m$ ) จะไม่เต็ม ลักษณะการบรรจุอิเล็กตรอนในออร์บิทัลย่อยที่ไม่เต็มจะถูกพิจารณาจากกฎของฮันด์ (Hund's rule)
- ▶ แต่ก่อนจะพูดถึงกฎของฮันด์ เราต้องรู้จัก เทอม (term) ที่มีสัญลักษณ์ (symbol) ดังนี้

$$2S+1L_J$$

เมื่อ  $2S + 1$  คือความหลากหลาย (multiplicity) ของสปินรวม  $S$  (total spin) และเลขควอนตัม  $J = L + S, \dots, |L - S|$  เมื่อ  $L$  คือค่าเลขโมเมนตัมเชิงมุมรวม

$$\vec{S} = \sum_{i \in VS, \text{unpair}} \vec{S}_i, \quad \vec{L} = \sum_{i \in VS, \text{unpair}} \vec{L}_i, \quad \vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$



- ▶ ตัวอย่างของไฮโดรเจน  $H : 1s^1$

$$S = 1/2; L = 0 \mapsto J = 1/2 \rightarrow {}^2S_{1/2} \text{ (spin - doublet)}$$

- ▶ ตัวอย่างของฮีเลียม  $He : 1s^2$

$$S = 0, 1; L = 0$$

$$S = 0; L = 0 \mapsto J = 0 \rightarrow {}^1S_0 \text{ (spin - singlet)}$$

$$S = 1; L = 0 \mapsto J = 1 \rightarrow {}^3S_1 \text{ (spin - triplet)}$$

- ▶ ตัวอย่างของลิเทียม  $Li : [1s^2]2s^1 \rightarrow {}^2S_{1/2}$

- ▶ ตัวอย่างของเบอริลเลียม  $Be : [1s^2]2s^2 \rightarrow {}^1S_0, {}^3S_1$

- ▶ ตัวอย่างของโบรอน  $B : [1s^2](2s^2)2p^1$

$$S = 1/2; L = 1$$

$$S = 1/2; L = 1 \mapsto J = 3/2, 1/2 \rightarrow {}^2P_{3/2}, {}^2P_{1/2}$$

▶ ตัวอย่างของคาร์บอน C :  $[1s^2](2s^2)2p^2$

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

$$S = 0; L = 0 \quad \mapsto J = 0 \rightarrow {}^1S_0$$

$$S = 1; L = 0 \quad \mapsto J = 1 \rightarrow {}^3S_1$$

$$S = 0; L = 1 \quad \mapsto J = 1 \rightarrow {}^1P_1$$

$$S = 1; L = 1 \quad \mapsto J = 2, 1, 0 \rightarrow {}^3P_2, {}^3P_1, {}^3P_0$$

$$S = 0; L = 2 \quad \mapsto J = 2 \rightarrow {}^1D_2$$

$$S = 1; L = 2 \quad \mapsto J = 3, 2, 1 \rightarrow {}^3D_3, {}^3D_2, {}^3D_1$$

- ▶ กฎของฮันด์:
  - ▶ เอมที่มีความหลากหลายของสถานะสปิน (spin multiplicity =  $(2s + 1)$ ) มากสุด จะมีระดับชั้นพลังงานต่ำกว่า
  - ▶ สำหรับเอมที่มีความหลากหลายของสถานะสปินเท่ากัน เอมที่มีโมเมนตัมเชิงมุม  $L$  สูงกว่าจะมีระดับชั้นพลังงานต่ำกว่า
  - ▶ นอกเหนือจากกรณีทั้งสองข้างต้น เอมที่พิจารณาจากจำนวนอิเล็กตรอนน้อยกว่ากึ่งหนึ่งของจำนวนออร์บิทัลย่อย เอมที่มีค่าโมเมนตัมเชิงมุมรวม  $J$  ต่ำสุดจะมีระดับชั้นพลังงานต่ำกว่า และถ้าจำนวนอิเล็กตรอนเกินกว่ากึ่งหนึ่ง เอมที่มีค่าโมเมนตัมเชิงมุมรวม  $J$  สูงสุดจะมีระดับชั้นพลังงานต่ำกว่า
- ▶ การแยกระดับชั้นพลังงานอิเล็กตรอนตามกฎของฮันด์ นั้นมีพื้นฐานจากการพิจารณาการควบ (coupling) ระหว่างโมเมนต์แม่เหล็กจากสปิน และโมเมนต์แม่เหล็กจากวงโคจรของอิเล็กตรอน (L-S coupling scheme)
- ▶ การเรียงลำดับชั้นพลังงานตามกฎของฮันด์ นั้นถูกใช้เฉพาะกับสถานะพื้น (ground state) ของอะตอม ไม่นิยมใช้กับสถานะกระตุ้น (excited states)

▶ จากระณีนี้อย่างด้านบน

$$[H]_g = {}^2S_{1/2}, [He]_g = {}^2S_0, [Li]_g = {}^2S_{1/2}$$

$$[Be]_g = {}^1S_0, [B]_g = {}^2P_{1/2}, [C]_g = {}^3P_0$$

