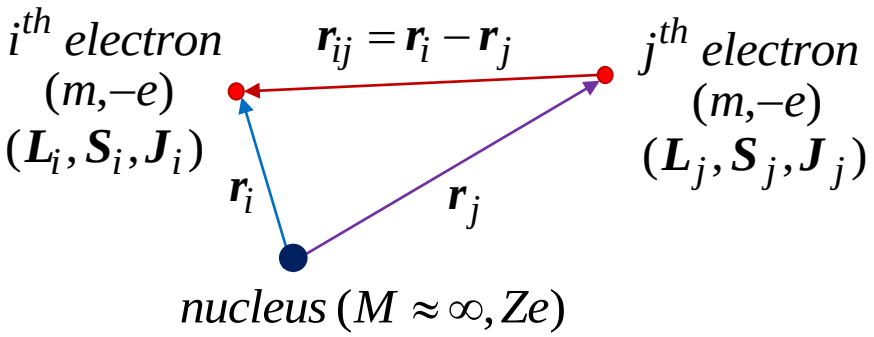
SCPY321 Atomic and Molecular Physics

"Many-Electron Atoms"

"system" = "nucleus" + "N electrons"

(มวล M ประจุ $+Ze$) (แต่ละตัวมี มวล m ประจุ $-e$)



"i^{th} electron" จะมี "orbital angular momentum, $\boldsymbol{L}_i$" และมี "spin, $\boldsymbol{S}_i$"

→ มี "total angular momentum, $\boldsymbol{J}_i = \boldsymbol{L}_i + \boldsymbol{S}_i$"

ในกรณีของ "infinitely heavy nucleus" ($M \approx \infty \rightarrow$ nucleus "ไม่เคลื่อนที่") จะได้ว่า "Hamiltonian" ของ "ระบบ" จะประกอบด้วย

(1) "Kinetic Energy" ของ "N electrons" :

$$K = \sum_{i=1}^{N} K_i = \sum_{i=1}^{N} \frac{\boldsymbol{p}_i^2}{2m} = \sum_{i=1}^{N} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) \qquad (N \text{ terms})$$

(2) "Attractive Coulomb Interaction" ระหว่าง "N electrons" กับ "nucleus"

$$H_{AC} = \sum_{i=1}^{N} \left(-\frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0) r_i} \right) \qquad (N \text{ terms})$$

(3) "Repulsive Coulomb Interaction" ระหว่าง "N electrons"

$$H_{RC} = \sum_{i<j=1}^{N} \underbrace{\left(\frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0) r_{ij}} \right)}_{\text{Coulomb repulsive interaction ระหว่าง } i^{\text{th}} \text{ electron และ } j^{\text{th}} \text{ electron}} \qquad \left(\frac{N(N-1)}{2} \text{ terms} \right)$$

(4) "Spin–Orbit Interactions" (→ "Magnetic Interaction" ระหว่าง "spin" กับ "orbital angular momentum" ของ electron "ตัวเดียวกัน")

$$H_{SO} = \sum_{i=1}^{N} \xi(r_i)\boldsymbol{S}_i \bullet \boldsymbol{L}_i \qquad (N \text{ terms})$$

(5) "Several Small Interactions" :

(a) "Spin–Spin", "Orbit–Orbit" และ "Spin–Other Orbit" Interactions

$$H_{SS} = \sum_{i<j=1}^{N} \xi_{SS}(r_i, r_j)\boldsymbol{S}_i \bullet \boldsymbol{S}_j$$

$$H_{OO} = \sum_{i<j=1}^{N} \xi_{OO}(r_i, r_j)\boldsymbol{L}_i \bullet \boldsymbol{L}_j$$

$$H_{SOO} = \sum_{i<j=1}^{N} \xi_{SOO}(r_i, r_j)\boldsymbol{S}_i \bullet \boldsymbol{L}_j$$

(b) "Various Relativistic Effects"

→ relativistic correction ของ kinetic energies, Darwin terms, …

(c) "Radiative Corrections"

→ interactions กับ "quantized electromagnetic field", …

(d) "Nuclear Corrections"

"nucleus" มี "finite mass ($M \neq \infty$)" และ มี "finite volume ($V \neq 0$)"

→ "nucleus" สามารถมี "electromagnetic multipole moments"

→ มี "volume effect"

“Approximation I”

คิดเฉพาะ “kinetic energy” และ “Coulomb interactions”

{ พิจารณา “Spin-Orbit interactions, H_{SO}” เป็น “perturbations”

และ ไม่คิด “several small interactions” ในข้อ (5) }

↓

kinetic energy “repulsive” Coulomb interaction

$$H = \overbrace{\sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2\right)}^{\text{kinetic energy}} + \underbrace{\sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_i}\right)}_{\text{“attractive” Coulomb interaction}} + \overbrace{\sum_{i<j=1}^{N}\left(\frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_{ij}}\right)}^{\text{“repulsive” Coulomb interaction}}$$

“attractive” Coulomb interaction

ภายใต้ "การประมาณ" นี้ "time-independent Schrödinger equation" ที่ "ต้องแก้" คือ

$$\left\{\sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2\right)+\sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_i}\right)+\sum_{i<j=1}^{N}\left(\frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_{ij}}\right)\right\}\Psi(q_1,q_2,\ldots,q_N)$$
$$= E\,\Psi(q_1,q_2,\ldots,q_N)$$

โดยที่เราเขียน "q_i" แทน "spatial" และ "spin" coordinates ของ "i^{th} electron"

เนื่องจาก "Hamiltonian ที่จะพิจารณา" (i) ไม่ขึ้นกับ "เวลา" อย่างชัดเจน (do not depend explicitly on time) และ (ii) ไม่ขึ้นกับ "spin" ดังนั้น

สามารถแยก "spatial part", "spin part" และ "temporal part" ได้

$$\Psi(q_1,q_2,\ldots,q_N)=\underbrace{\psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\ldots,\boldsymbol{r}_N)}_{\text{"spatial part"}}\times\overbrace{\chi(1,2,\ldots,N)}^{\text{"spin part"}}\times\underbrace{e^{-iEt/\hbar}}_{\text{"temporal part"}}$$

"spatial part" ของ "wavefunctions" และ "(corresponding) energy eigenvalues"
จะหาได้จาก การ "แก้" สมการ "time-independent Schrödinger equation"

$$\left\{\sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2\right)+\sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_i}\right)+\sum_{i<j=1}^{N}\left(\frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_{ij}}\right)\right\}\psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\ldots,\boldsymbol{r}_N)$$
$$= E\,\psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\ldots,\boldsymbol{r}_N)$$

ซึ่งเป็น "Partial Differential Equation" ใน "3N–Dimensions" (3N variables)

"Repulsive Coulomb Interaction" $H_{RC}=\sum_{i<j=1}^{N}\left(\frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_{ij}}\right)$ (ขึ้นกับ $\boldsymbol{r}_i$ และ $\boldsymbol{r}_j$)

→ ทำให้ไม่สามารถใช้ วิธีการ "Separation of Variables" เพื่อแยก $\psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\ldots,\boldsymbol{r}_N)$ ออกเป็น $\psi(\boldsymbol{r}_1)\psi(\boldsymbol{r}_2)\cdots\psi(\boldsymbol{r}_N)$ → "ไม่สามารถหา exact solutions"

→ มี "ขนาดโตเกินกว่า" จะพิจารณา "ทั้งเทอม" เป็น "perturbation"

→ ต้องเลือก "unperturbed Hamiltonian" และ "perturbation" ใหม่

"Approximation II"

"Central Field Approximation"

(ใน zeroth-order approximation) "electron แต่ละตัว" จะเคลื่อนที่ภายใต้ "effective central (spherical–symmetric) potential" ซึ่งเป็น "ผลรวม" ของ

(*i*) "attractive Coulomb potential" ระหว่าง "electron ตัวนั้น" กับ "nucleus"

และ (*ii*) "central component" ของ "repulsive Coulomb interaction" ระหว่าง "electron ตัวนั้น" กับ "electrons ตัวอื่นๆ ใน atom" [$(N-1)$ ตัว] $\rightarrow$ $C(r_i)$

$\rightarrow$ แยก "repulsive Coulomb interaction, H_{RC}" ออกเป็น 2 ส่วน

"central component, H_{CRC}" และ "non-central component, H_{NCRC}"

$$H_{RC} = \sum_{i<j=1}^{N} \left(\frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0) r_{ij}} \right) = H_{CRC} + H_{NCRC} = \sum_{i=1}^{N} C(r_i) + H_{NCRC}$$

→ เขียน "central component" ของ "repulsive Coulomb interaction" รวมกับ "attractive" Coulomb interaction จะได้ว่า

"effective central potential" สำหรับ "i^{th} electron" คือ

$$V_C(r_i) = -\frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_i} + C(r_i)$$

→ เขียน "effective central potential" รวมกับ "kinetic energy" จะได้ว่า

"effective central field Hamiltonian" สำหรับ "i^{th} electron" คือ

$$H_C(r_i) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + V_C(r_i)$$

และ "effective central field Hamiltonian" สำหรับ "atom" คือ

$$H_C = \sum_{i=1}^{N} H_C(r_i) = \sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + V_C(r_i)\right)$$

$$H = \underbrace{\sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2\right)}_{\text{kinetic energy}} + \overbrace{\sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_i}\right)}^{\text{“attractive” Coulomb interaction}} + \overbrace{\sum_{i<j=1}^{N}\left(\frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_{ij}}\right)}^{\text{“repulsive” Coulomb interaction}}$$

$$\underbrace{\sum_{i=1}^{N} C(r_i)}_{\text{“central”}} + \underbrace{H_{NCRC}}_{\text{“non-central”}}$$

$$H = \sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2\right) + \sum_{i=1}^{N}\underbrace{\left(-\frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_i} + C(r_i)\right)}_{\text{“effective central potential” สำหรับ “}i^{\text{th}}\text{ electron”}} + H_{NCRC}$$

$$H = \sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2\right) + \sum_{i=1}^{N} V_C(r_i) + H_{NCRC}$$

$$H = \sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2\right) + \sum_{i=1}^{N} V_C(r_i) + H_{NCRC}$$

$$H = \sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + V_C(r_i)\right) + H_{NCRC}$$

"effective central field Hamiltonian" สำหรับ "i^{th} electron"

$$H = \sum_{i=1}^{N} H_C(r_i) + H_{NCRC}$$

"effective central field Hamiltonian" สำหรับ "atom"

$$H = H_C + H_{NCRC}$$

$$H = \sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2\right) + \sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_i}\right) + \sum_{i<j=1}^{N}\left(\frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_{ij}}\right)$$

$$\downarrow$$

$$H = H_C + H_{NCRC}$$

$$H_C = \sum_{i=1}^{N} H_C(r_i) = \sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + V_C(r_i)\right)$$

$$V_C(r_i) = -\frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_i} + C(r_i)$$

$$H_{NCRC} = \sum_{i<j=1}^{N}\left(\frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_{ij}}\right) - H_{CRC} = \sum_{i<j=1}^{N}\left(\frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_{ij}}\right) - \sum_{i=1}^{N} C(r_i)$$

$$H_{NCRC} = \sum_{i<j=1}^{N}\left(\frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_{ij}}\right) - \sum_{i=1}^{N}\left(\frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_i} + V_C(r_i)\right)$$

วิธีการ “มอง” แบบง่าย

$$H = \sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2\right) + \sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_i}\right) + \sum_{i<j=1}^{N}\left(\frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_{ij}}\right)$$

$$\downarrow$$

$$H = \sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2\right) + \sum_{i=1}^{N} V_C(r_i) + \sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_i}\right) + \sum_{i<j=1}^{N}\left(\frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_{ij}}\right) - \sum_{i=1}^{N} V_C(r_i)$$

$$H = \underbrace{\sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + V_C(r_i)\right)}_{H_C} + \underbrace{\sum_{i<j=1}^{N}\left(\frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_{ij}}\right) - \sum_{i=1}^{N}\left(\frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_i} + V_C(r_i)\right)}_{H_{NCRC}}$$

จะพิจารณาเป็น “perturbation”

ขั้นตอนในการศึกษา

ขั้นที่ 1 หา "รูปแบบ" ของ "effective central potential สำหรับ i^{th} electron, $V_C(r_i)$"
ซึ่งจะนำไปสู่ (*i*) "effective central field Hamiltonian สำหรับ i^{th} electron"

$$H_C(r_i) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + V_C(r_i)$$

และ (*ii*) "effective central field Hamiltonian สำหรับ atom"

$$H_C = \sum_{i=1}^{N} H_C(r_i) = \sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + V_C(r_i)\right)$$

ขั้นที่ 2 แก้ "central-field Schrödinger equation"

$$\sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + V_C(r_i)\right)\psi_C(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N) = E_C\,\psi_C(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N)$$

เพื่อหา "*N*-electron central-field wavefunctions, $\psi_C(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N)$" และ "corresponding central-field energy eigenvalues, E_C"

ขั้นที่ 3 คิดถึง "ผล" ของ (*i*) "non-central component" ของ "repulsive Coulomb interaction"

$$H_{NCRC} = \sum_{i<j=1}^{N} \left(\frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0) r_{ij}} \right) - \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0) r_i} + V_C(r_i) \right)$$

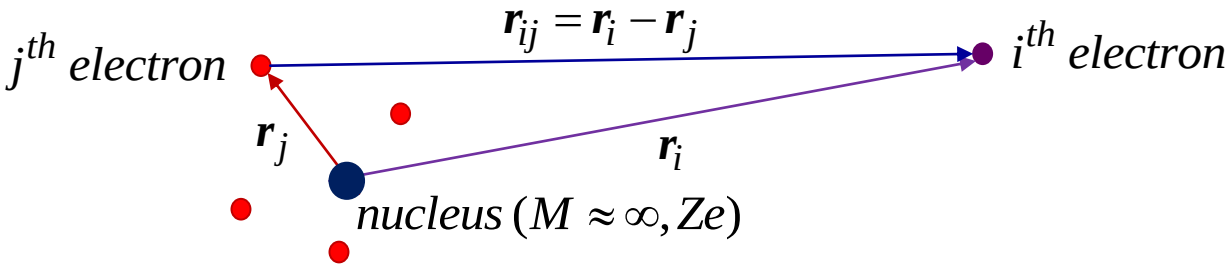
และ (*ii*) "Spin-Orbit interactions"

$$H_{SO} = \sum_{i=1}^{N} \xi(r_i) \boldsymbol{S}_i \bullet \boldsymbol{L}_i$$

โดยใช้ "Perturbation Theory"

"รูปแบบ" ของ "effective central potential สำหรับ i^{th} electron, $V_C(r_i)$" ("Screening Effect")

(a) ในกรณีที่ "i^{th} electron" อยู่ "ห่างจาก nucleus มาก" เทียบกับ "electrons ตัวอื่นๆ"



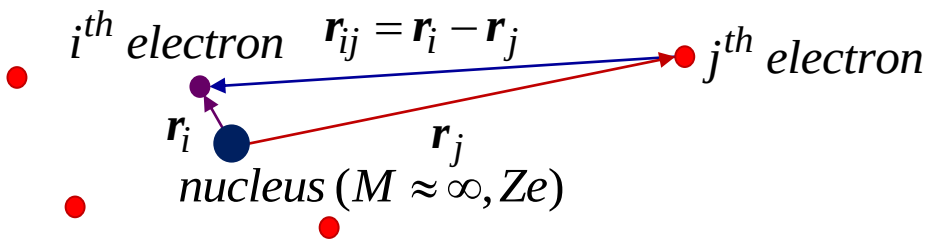
เนื่องจาก $r_i >> r_j$ (สำหรับทุก r_j) ดังนั้น $r_{ij} \approx r_i$ และ

$$-\frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_i} + \sum_{j\neq i}\frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_{ij}} \approx -\frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_i} + \sum_{j\neq i}\frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_i}$$

$$\approx -\frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_i} + \frac{(N-1)e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_i} = -\frac{[Z-(N-1)]e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_i}$$

$\rightarrow$ "i^{th} electron" จะเห็น "ประจุของ nucleus" ลดลง "$(N-1)e$"

(*b*) ในกรณีที่ "i^{th} electron" อยู่ "ใกล้กับ nucleus มาก" เทียบกับ "electrons ตัวอื่นๆ"



เนื่องจาก $r_i << r_j$ (สำหรับทุก r_j) ดังนั้น $r_{ij} \approx r_j$ และ

$$-\frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_i} + \sum_{j\neq i}\frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_{ij}} \approx -\frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_i} + \underbrace{\sum_{j\neq i}\frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_j}}_{\text{มี "ขนาดเล็ก" เทียบกับเทอมแรก}} \approx -\frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_i}$$

$\rightarrow$ "i^{th} electron" จะเห็น "ประจุของ nucleus" เป็น "Ze" (ไม่ถูก "บัง" เลย)

"asymptotic behaviors" ของ "effective central potential สำหรับ i^{th} electron" คือ

$$V_C(r_i) = \begin{cases} -\dfrac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_i} & for \quad r_i \to 0 \\ -\dfrac{[Z-(N-1)]e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_i} & for \quad r_i \to \infty \end{cases}$$

สำหรับ "neutral atom" $\rightarrow$ $Z = N$ $\rightarrow$ $V_C(r_i \to \infty) = -\dfrac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_i}$

"รูปแบบของ $V_C(r_i)$" สำหรับ "intermediate distance" :

$\rightarrow$ ขึ้นกับ "charge distribution" ของ "N electrons" $\rightarrow$ "หาได้ยาก"

$\rightarrow$ ใช้ "Thomas-Fermi Model"* หรือ "Hartree-Fock Method"*

อย่างไรก็ตาม เราสามารถ "อธิบาย/เข้าใจ" โครงสร้างของ "Many-Electron Atoms" ได้ โดยใช้ (i) "asymptotic behavior" และ (ii) สมบัติการเป็น "central" potential ($\rightarrow$ มี "spherical symmetry") ของ $V_C(r_i)$

"Solutions of Central-Field Schrödinger Equation"

$$\sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2+V_C(r_i)\right)\psi_C(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N)=E_C\,\psi_C(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N)$$

"ทุกเทอม" ใน Hamiltonian ขึ้นกับ spatial coordinates ของ electron "เพียงตัวเดียว"

→ "separable" → แยกได้เป็น "*N* equations" (สำหรับ "*N* electrons")

→ $$\psi_C(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N)=u_1(\boldsymbol{r}_1)\cdots u_N(\boldsymbol{r}_N)$$

$u_i(\boldsymbol{r}_i)$ ≡ "one-electron (หรือ individual) (central-field) orbital"

→ $$E_C=E_C(1)+\cdots+E_C(N)$$

$E_C(i)$ ≡ "one-electron (หรือ individual) (central-field) energy eigenvalue"

→ "Central-Field Schrödinger Equation" สำหรับ "i^{th} electron" คือ

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2+V_C(r_i)\right)u_i(\boldsymbol{r}_i)=E_C(i)\,u_i(\boldsymbol{r}_i)$$

เนื่องจาก "$V_C(r_i)$" เป็น "central potential" ($\rightarrow$ มี "spherical symmetry") ดังนั้น

$\boxed{u_i(\boldsymbol{r}_i)}$ จะขึ้นกับ "quantum numbers 3 ตัว" คือ "n_i", "ℓ_i" และ "$m_{\ell i}$"

$$u_i(\boldsymbol{r}_i) = u_{n_i \ell_i m_{\ell i}}(\boldsymbol{r}_i) = \overbrace{R_{n_i \ell_i}(r_i)}^{\text{"radial functions"}} \underbrace{Y_{\ell_i m_{\ell i}}(\theta_i, \phi_i)}_{\text{"spherical harmonics"}}$$

เนื่องจาก "$V_C(r_i)$" ไม่ใช่ "r^{-1} potential" ดังนั้น

$\boxed{R_{n_i \ell_i}(r_i)}$ จะ "ไม่เหมือน" กับของ "hydrogenic atoms"

และ "ℓ–degenercy" (ซึ่งเป็น characteristic ของ "r^{-1} potential") จะ "หายไป" นั่นคือ

"one-electron (central-field) energy eigenvalue" จะขึ้นกับ "n_i" และ "ℓ_i"

$$E_C(i) = E_{n_i \ell_i}(i)$$

{"m_ℓ–degenercy" (ซึ่งเป็น characteristic ของ "central potential") จะ "ยังคงอยู่"}

ดังนั้น“*N*-electron central-field wavefunctions” คือ

$$\psi_C(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2\ldots,\boldsymbol{r}_N) = u_{n_1\ell_1 m_{\ell 1}}(\boldsymbol{r}_1)\, u_{n_2\ell_2 m_{\ell 2}}(\boldsymbol{r}_2)\cdots\, u_{n_N\ell_N m_{\ell N}}(\boldsymbol{r}_N)$$

และ “total energy” ของ “*N*–electron atom” ใน “central field approximation” หรือ “central-field energy eigenvalues” คือ

$$E_C = \sum_{i=1}^{N} E_C(i) = \sum_{i=1}^{N} E_{n_i\ell_i}(i)$$

เนื่องจาก “electrons” เป็น “identical particles” ดังนั้น

“การสลับตำแหน่ง” ของ “electrons คู่ใดๆ” จะ “ไม่ทำให้พลังงานเปลี่ยน”

→ มี “Exchange Degeneracy”

เนื่องจาก “electron” เป็น “spin–½ particle” (เป็น “fermion”) ดังนั้น

ต้องมี “ส่วนที่บรรยาย spin state ของแต่ละ electron” และ

“total wavefunctions” ต้องเป็นไปตาม “Pauli’s exclusion principle”

"Inclusion of Spin of Electrons"

"electron" เป็น "spin–½ particle" → ต้องระบุ "spin state" ของ "แต่ละ electron"

เนื่องจาก "effective central-field Hamiltonian สำหรับ i^{th} electron" ไม่ขึ้นกับ spin

$$H_C(r_i) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + V_C(r_i)$$

ดังนั้น"total one-electron (หรือ individual) wavefunction" สำหรับ "i^{th} electron"

จะเขียนได้ในรูป {พลังงานยังคงเป็น $E_{n_i \ell_i}(i)$ เหมือนเดิม}

one-electron central-field (spatial) "orbital"

$$\underbrace{u_{n_i \ell_i m_{\ell i} m_{si}}(q_i)}_{u_\alpha(q_i)} = \overbrace{u_{n_i \ell_i m_{\ell i}}(\boldsymbol{r}_i)}^{\text{one-electron central-field (spatial) "orbital"}} \underbrace{\chi_{1/2, m_{si}}}_{\text{"spin" eigenfunction}} = \overbrace{R_{n_i \ell_i}(r_i)\, Y_{\ell_i m_{\ell i}}(\theta_i, \phi_i)}^{\text{one-electron central-field (spatial) "orbital"}}\, \chi_{1/2, m_{si}}$$

$u_\alpha(q_i)$ ≡ one-electron central-field "spin-orbital"

$\alpha \equiv \{n_i, \ell_i, m_{\ell i}, m_{si}\}$ = ชุดของ "quantum numbers" ที่ใช้ระบุ "state"

"Role of Pauli's Exclusion Principle"

"total" N–electron (central–field) wavefunctions, $\Psi_C(q_1, q_2, \ldots, q_N)$,
ต้องมีสมบัติ "antisymmetric" ภายใต้ "การสลับ electrons คู่ใดๆ"
(สลับทั้ง spatial และ spin coordinates)

↓

สามารถเขียน $\Psi_C(q_1, q_2, \ldots, q_N)$ ได้ในรูป "Slater Determinant"

$$\Psi_C(q_1,q_2,\ldots,q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_\alpha(q_1) & u_\beta(q_1) & \cdots & u_\sigma(q_1) \\ u_\alpha(q_2) & u_\beta(q_2) & \cdots & u_\sigma(q_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ u_\alpha(q_N) & u_\beta(q_N) & \cdots & u_\sigma(q_N) \end{vmatrix}$$

$\boxed{\frac{1}{\sqrt{N!}}}$ คือ "normalization constant" (จัดเรียง "N electrons" ได้ "$N!$ แบบ")

$\boxed{u_\alpha(q_1)}$ → "1st electron" อยู่ใน "state" ที่ระบุโดย "ชุดของ quantum numbers α"

หรือเขียนเป็น (เนื่องจาก $\det \boldsymbol{A} = \det \boldsymbol{A}^t$)

$$\Psi_C(q_1, q_2, \ldots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_\alpha(q_1) & u_\alpha(q_2) & \cdots & u_\alpha(q_N) \\ u_\beta(q_1) & u_\beta(q_2) & \cdots & u_\beta(q_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ u_\sigma(q_1) & u_\sigma(q_2) & \cdots & u_\sigma(q_N) \end{vmatrix}$$

"การสลับ 2 rows (หรือ 2 columns)" จะทำให้ "เครื่องหมาย" ของ determinant "เปลี่ยน"

$\updownarrow$

"total wavefunction" มีสมบัติ "antisymmetric" ภายใต้ "การสลับ electrons คู่ใดๆ"

"matrix ที่มี 2 rows (หรือ 2 columns) เหมือนกัน" จะมี determinant เป็น "ศูนย์"

$\updownarrow$

"electrons 2 ตัว (ที่อยู่ใน quantum system เดียวกัน)" จะ
อยู่ใน quantum state เดียวกัน (มี quantum numbers เหมือนกันทุกตัว) "ไม่ได้"

ตัวอย่าง พิจารณากรณีของ "two-electron atoms"

$$\Psi_C(q_1,q_2)=\frac{1}{\sqrt{2!}}\underbrace{\begin{vmatrix} u_\alpha(q_1) & u_\beta(q_1) \\ u_\alpha(q_2) & u_\beta(q_2) \end{vmatrix}}_{\text{"สลับ 2 rows"}}=\frac{1}{\sqrt{2}}\underbrace{\{u_\alpha(q_1)u_\beta(q_2)-u_\alpha(q_2)u_\beta(q_1)\}}_{\text{"สลับ 2 electrons"}}$$

$$\Psi_C'(q_1,q_2)=\frac{1}{\sqrt{2!}}\underbrace{\begin{vmatrix} u_\alpha(q_2) & u_\beta(q_2) \\ u_\alpha(q_1) & u_\beta(q_1) \end{vmatrix}}_{\text{"สลับ 2 columns"}}=\frac{1}{\sqrt{2}}\underbrace{\{u_\alpha(q_2)u_\beta(q_1)-u_\alpha(q_1)u_\beta(q_2)\}}_{\text{"สลับ 2 electrons"}}$$

$$\Psi_C''(q_1,q_2)=\frac{1}{\sqrt{2!}}\begin{vmatrix} u_\beta(q_2) & u_\alpha(q_2) \\ u_\beta(q_1) & u_\alpha(q_1) \end{vmatrix}=\frac{1}{\sqrt{2}}\{u_\alpha(q_1)u_\beta(q_2)-u_\alpha(q_2)u_\beta(q_1)\}$$

นั่นคือ

$$\Psi_C'(q_1,q_2)=-\Psi_C(q_1,q_2)=-\Psi_C''(q_1,q_2)$$

(เป็นไปตาม "Pauli's exclusion principle")

ตัวอย่าง พิจารณา "ground state" ของ "helium atom (He)"

→ "electron configuration" คือ $(1s)(1s) = (1s)^2 = 1s^2$

→ "electrons ทั้ง 2 ตัว" จะอยู่ในชั้นที่มี $n = 1$, $\ell = 0$ (s) และ $m_\ell = 0$ เหมือนกัน

→ electrons ทั้ง 2 ตัว จะ มี "(spatial) orbital" เป็น "$u_{100}(\boldsymbol{r})$" เหมือนกัน

→ ต้องมี "spin eigenfunction" ต่างกัน

"spin up (α) หนึ่งตัว" และ "spin down (β) หนึ่งตัว"

→ จะมี "2 spin-orbitals" ที่เป็นไปได้ คือ

$$u_{100\frac{1}{2}}(q) = u_{100}(\boldsymbol{r})\,\chi_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} = u_{100}(\boldsymbol{r})\,\alpha$$

และ

$$u_{100-\frac{1}{2}}(q) = u_{100}(\boldsymbol{r})\,\chi_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}} = u_{100}(\boldsymbol{r})\,\beta$$

→ "total two-electron central-field wavefunction" สำหรับ "ground state" ของ "helium atom" สามารถเขียน ในรูปของ "Slater Determinant" ได้เป็น

1st electron มี spin-up

$$\Psi_C(q_1,q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} u_{100}(\boldsymbol{r}_1)\alpha(1) & u_{100}(\boldsymbol{r}_2)\alpha(2) \\ u_{100}(\boldsymbol{r}_1)\beta(1) & u_{100}(\boldsymbol{r}_2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

1st electron มี spin-down

$$\Psi_C(q_1,q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\{u_{100}(\boldsymbol{r}_1)\alpha(1)\,u_{100}(\boldsymbol{r}_2)\beta(2) - u_{100}(\boldsymbol{r}_2)\alpha(2)\,u_{100}(\boldsymbol{r}_1)\beta(1)\}$$

"space symmetric (para)"

$$\Psi_C(q_1,q_2) = u_{100}(\boldsymbol{r}_1)\,u_{100}(\boldsymbol{r}_2)\,\frac{1}{\sqrt{2}}\{\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\,\beta(1)\}$$

"spin antisymmetric (singlet)"

เหมือนกับที่เคยได้ ตอนที่ศึกษาเรื่อง "two-electron atoms"

เนื่องจาก “effective central-field Hamiltonian” สำหรับ “atom”

$$H_C = \sum_{i=1}^{N} H_C(r_i) = \sum_{i=1}^{N} \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + V_C(r_i) \right)$$

จะ “commute” กับ “total (electronic) orbital angular momentum, $\boldsymbol{L}$” และ กับ “total (electronic) spin (angular momentum), $\boldsymbol{S}$” (ของ atom)

$\rightarrow$ $[H_C, \boldsymbol{L}] = 0$ และ $[H_C, \boldsymbol{S}] = 0$

เมื่อ $\boldsymbol{L} = \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{L}_i$ และ $\boldsymbol{S} = \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{S}_i$

ดังนั้น จะมี “simultaneous eigenfunctions” ของ H_C, $\boldsymbol{L}^2$, $\boldsymbol{S}^2$, L_z และ S_z {โดยมี eigenvalues เป็น E_C, $L(L+1)\hbar^2$, $S(S+1)\hbar^2$, $M_L\hbar$ และ $M_S\hbar$} ซึ่งสามารถระบุด้วย “corresponding eigenvalues” (ในรูป “Dirac’s bracket notation”)

$$|\alpha L S M_L M_S\rangle$$

โดย “α” คือ “quantum number (s) อื่นๆ” ที่ “อาจ” จำเป็นในการระบุ eigenfunctions

"total (electronic) angular momentum" ของ "atom" ($\boldsymbol{J}$) สามารถหาได้ "2 วิธี" คือ

(1) "Russell-Saunders" Coupling หรือ "$\boldsymbol{L}-\boldsymbol{S}$" Coupling" :

$$\left.\begin{aligned}\sum_{i=1}^{N}\boldsymbol{L}_i &= \boldsymbol{L}\\ \sum_{i=1}^{N}\boldsymbol{S}_i &= \boldsymbol{S}\end{aligned}\right\} \rightarrow \boxed{\boldsymbol{J}=\boldsymbol{L}+\boldsymbol{S}}$$

(2) "$j-j$" Coupling" :

$$\boldsymbol{L}_i+\boldsymbol{S}_i=\boldsymbol{J}_i \rightarrow \boxed{\sum_{i=1}^{N}\boldsymbol{J}_i=\boldsymbol{J}}$$

เนื่องจาก $[H_C, \boldsymbol{J}]=0$ ด้วยดังนั้นสามารถ"เลือก"ระบุ eigenfunctions ของ H_C โดยใช้

$$|\alpha LSJM_J\rangle$$

“Electron States” ใน “Central Field Approximation”

ใน “central field approximation”

“(central-field) energy levels” ของ “N-electron atom” (E_C)”

จะเป็น “ผลรวม” ของ “individual central-field electron energies, $E_C(i)$”

$$E_C = \sum_{i=1}^{N} E_C(i) = \sum_{i=1}^{N} E_{n_i \ell_i}(i) = \sum_{i=1}^{N} E_{n\ell}(i)$$

→ มีค่าขึ้นกับ “จำนวน electrons” ที่อยู่ “ในแต่ละ individual electron levels”

หรือกับ “electron configuration” (การกระจายของ electrons ตาม “n” และ “ℓ”)

ถึงแม้ว่าจะ ไม่รู้ “ค่าที่แน่นอน” ของ “individual electron energies, $E_{n\ell}$”

{เนื่องจาก เราไม่รู้ “functional form” ของ “effective central potential, $V_C(i)$”}

แต่ก็ สามารถ “เรียงลำดับ $E_{n\ell}$ (ซึ่งขึ้นกับทั้ง “n” และ “ℓ”)” ได้

"การเรียงลำดับ" ของ "Individual Electron Energies, $E_{n\ell}$"

สำหรับ fixed "ℓ" → "$E_{n\ell}$" จะเป็น "increasing function" ของ "n"

{ ทั้งนี้เพราะ "electron ที่มี n โต" จะอยู่ "ห่างจาก nucleus มาก"

→ ถูก "บัง" โดย "electrons ตัวอื่นๆ ใน atom"

→ "เห็นประจุของ nucleus ลดลง"

→ แรงดึงดูดทางไฟฟ้า "ลดลง" → พลังงาน "สูงขึ้น" }

สำหรับ fixed "n" → "$E_{n\ell}$" จะเป็น "increasing function" ของ "ℓ"

{ ทั้งนี้เพราะ "electron ที่มี ℓ โต" จะอยู่ "ห่างจาก nucleus มาก"

("centrifugal barrier" จะมี "ขนาดโต" เมื่อ "ℓ โต")

→ ถูก "บัง" โดย "electrons ตัวอื่นๆ ใน atom"

→ "เห็นประจุของ nucleus ลดลง"

→ แรงดึงดูดทางไฟฟ้า "ลดลง" → พลังงาน "สูงขึ้น" }

ในกรณีที่ "n" และ "ℓ" ไม่เท่ากัน → "$E_{n\ell}$" จะเป็น "increasing function" ของ "$n + \ell$"

Ordering of Individual Electron Energy ($E_{n\ell}$)

(จาก "พลังงานต่ำ" ไป "พลังงานสูง")

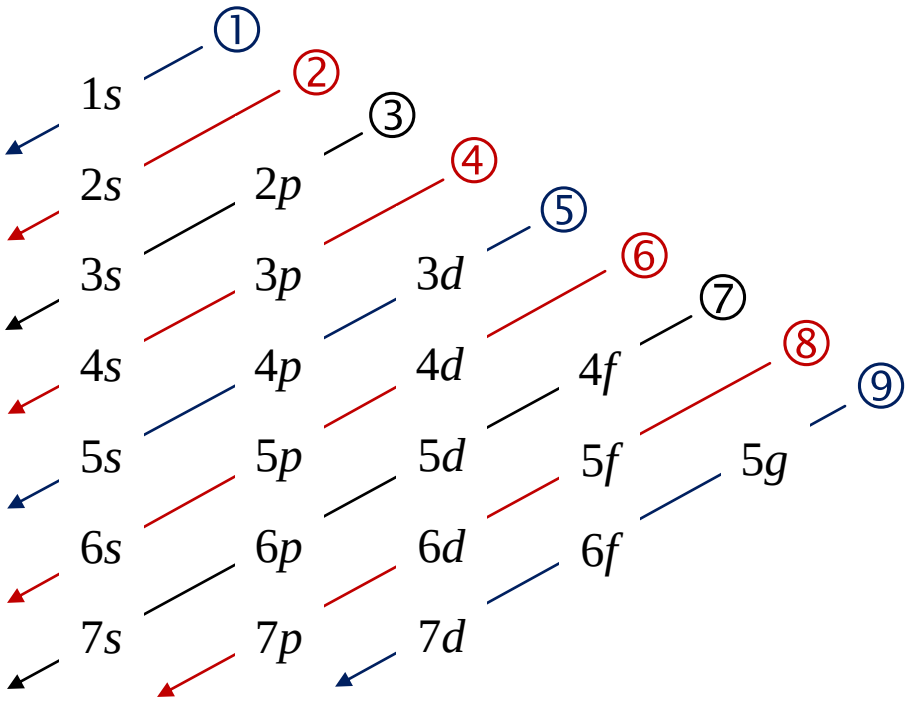
Quantum Numbers (n, ℓ)	Spectroscopic Notation for Subshell ($n\ell$)	Maximum Number of Electrons "$2(2\ell+1)$"
1, 0	1*s*	2
2, 0	2*s*	2
2, 1	2*p*	6
3, 0	3*s*	2
3, 1	3*p*	6
4, 0 *	4*s* *	2 *
3, 2	3*d*	10
4, 1	4*p*	6

* "subshells ในกรอบ" จะมี "พลังงานใกล้เคียงกันมาก" อาจ "มีการสลับลำดับได้"

Ordering of Individual Electron Energy ($E_{n\ell}$) [ต่อ]

Quantum Numbers (n, ℓ)		Spectroscopic Notation สำหรับ Subshell ($n\ell$)		จำนวน electrons สูงสุดที่สามารถมีได้ "$2(2\ell+1)$"	
5, 0	*	5*s*	*	2	*
4, 2		4*d*		10	
5, 1		5*p*		6	
6, 0	*	6*s*	*	2	*
4, 3		4*f*		14	
5, 2		5*d*		10	
6, 1		6*p*		6	
7, 0	*	7*s*	*	2	*
5, 3		5*f*		14	
6, 2		6*d*		10	

“อีกแบบหนึ่ง” ของการ “จำ” การเรียงลำดับของ Individual Electron Energy ($E_{n\ell}$)



"Ground-State Electron Configuration" ของ "Many-Electron Atoms"

[การจัดเรียงตัวของ Electrons ในสภาวะพื้น (พลังงานต่ำสุด) ของ Many-Electron atoms]

→ "การจัดเรียงตัว" ต้องเป็นไปตาม "Pauli's Exclusion Principle"

"ไม่มี" electrons 2 ตัว ที่มี "quantum numbers ชุดเดียวกัน"

→ electrons จะจัดเรียงตัวใน "ชั้น (shell – ระบุโดย "n") ที่มีพลังงานต่ำสุด" ก่อน

ในแต่ละ "ชั้น" อาจมีหลาย "ชั้นย่อย (subshell – ระบุโดย "n" และ "ℓ")"

→ $n = 1$ → $\ell = 0\ (s)$ → มี "1 ชั้นย่อย" → $1s$

→ $n = 2$ → $\ell = 0\ (s), 1\ (p)$ → มี "2 ชั้นย่อย" → $2s$ และ $2p$

ใน ชั้นย่อย "$n\ell$" จะมี electrons อยู่ได้ สูงสุด $2(2\ell + 1)$ ตัว

{"2 ค่า" ของ m_s $(= \pm 1/2)$ และ "$(2\ell + 1)$ ค่า" ของ m_ℓ (จาก $-\ell$ ถึง $+\ell$) }

"จำนวน electrons" ที่มีได้ "มากที่สุด" ใน ชั้น "n" คือ $2n^2$

→ เรียก "electrons" ที่ "มี "n" และ "ℓ" เหมือนกัน" (อยู่ใน "ชั้นย่อย" เดียวกัน) ว่า "equivalent" electrons

→ เรียก "electrons" ที่ "อยู่ในชั้นย่อยที่มีพลังงานสูงสุด" และ มีจำนวน "ไม่เต็มชั้นย่อย" ว่า "valence electrons"

→ เรียก "electrons" ที่ "อยู่ในชั้นย่อย" ที่มีจำนวน "ไม่เต็มชั้นย่อย" ว่า "optically-active" electrons

"ตัวอย่าง" ของ "ground-state electron configuration ของ many-electron atoms"

Helium (He, $Z = 2$) → $1s^2$

Carbon (C, $Z = 6$) → $1s^2 2s^2 2p^2$

Neon (Ne, $Z = 10$) → $1s^2 2s^2 2p^6$

Argon (Ar, $Z = 18$) → $[Ne]3s^2 3p^6$

Copper (Cu, $Z = 29$) → $[Ar]4s\,3d^{10}$

การระบุ/หา "states" หรือ "terms" ที่เป็นไปได้ของ "Multielectron Configuration"

"Spectroscopic Notation" สำหรับ "states" หรือ "terms"

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

"S" = total (electronic) "spin" quantum number

"L" = total (electronic) "orbital angular momentum" quantum number

"L"	→	0	1	2	3	4	⋯
		↓	↓	↓	↓	↓	
"Code Letter"	→	S	P	D	F	G	⋯

"J" = total (electronic) "angular momentum" quantum number

→ ใช้ "กฎการรวม angular momentum" เพื่อหา "S", "L" และ "J"

→ ต้อง "เป็นไปตาม/สอดคล้อง" กับ "Pauli's exclusion principle"

สำหรับ "ชั้นย่อย" ที่ "มี electrons อยู่เต็มชั้น" (full subshell) [2(2ℓ+1) ตัว]

$$\left.\begin{array}{l} \rightarrow \quad M_L = \sum_{i=1}^{N} m_{\ell i} = 0 \quad \rightarrow \quad L = 0\,(S) \\ \\ \rightarrow \quad M_S = \sum_{i=1}^{N} m_{si} = 0 \quad \rightarrow \quad \begin{array}{c} S = 0 \\ (2S+1=1) \end{array} \end{array}\right\} \quad J = 0 \quad \rightarrow \quad {}^1S_0$$

→ จะมีเพียง "one possible term (state)" คือ ${}^1S_0$

ดังนั้น ในการหา "terms" (หรือ "states") ที่เป็นไปได้ ของ "many-electron atoms" จะ

พิจารณา "เฉพาะ" electrons ที่อยู่ใน
"ชั้นย่อย" ที่ "มี electrons อยู่ไม่เต็มชั้น" (incomplete subshells)
{"ชั้นย่อย" ที่ "มี electrons อยู่เต็มชั้น" (full subshell) จะมี $L = S = J = 0$}

สามารถจำแนก “electrons” ที่อยู่ใน “incomplete subshells” ออกได้เป็น “3 กลุ่ม” คือ

(1) “nonequivalent” electrons – อยู่ “คนละ subshell” (มี “n” หรือ “ℓ” ต่างกัน)

(2) “equivalent” electrons – อยู่ใน “subshell เดียวกัน” (มี “n” และ “ℓ” เหมือนกัน)

(3) มีทั้ง “nonequivalent” electrons และ “equivalent” electrons

“Two-Nonequivalent Electrons”

(a) “*ns n's* – configuration” (มี “principal quantum number” ต่างกัน)

s-electrons $\rightarrow$ $\ell_1 = 0 = \ell_2$ $\rightarrow$ $L = 0\,(S)$

$\rightarrow$ $s_1 = \frac{1}{2} = s_2$ $\rightarrow$ $S = 0,\ 1$ $\rightarrow$ $2S + 1 = 1,\ 3$

“possible terms (states)” คือ ^1S และ ^3S

$^1S \rightarrow L = 0$ & $S = 0 \rightarrow J = 0 \rightarrow {}^1S_0$

$^3S \rightarrow L = 0$ & $S = 1 \rightarrow J = 1 \rightarrow {}^3S_1$

(b) "*np n'p* – configuration" (มี "principal quantum number" ต่างกัน)

p-electrons $\rightarrow$ $\ell_1 = 1 = \ell_2$ $\rightarrow$ $L = 0\,(S), 1\,(P), 2\,(D)$

$\rightarrow$ $s_1 = \frac{1}{2} = s_2$ $\rightarrow$ $S = 0,\ 1$ $\rightarrow$ $2S + 1 = 1,\ 3$

"possible terms (states)" คือ ^1S , ^1P , ^1D , ^3S , ^3P และ ^3D

^1S	$\rightarrow$	$L = 0$	&	$S = 0$	$\rightarrow$	$J = 0$	$\rightarrow$	$^1S_0$
^3S	$\rightarrow$	$L = 0$	&	$S = 1$	$\rightarrow$	$J = 1$	$\rightarrow$	$^3S_1$
^1P	$\rightarrow$	$L = 1$	&	$S = 0$	$\rightarrow$	$J = 1$	$\rightarrow$	$^1P_1$
^3P	$\rightarrow$	$L = 1$	&	$S = 1$	$\rightarrow$	$J = 0, 1, 2$	$\rightarrow$	$^3P_0, ^3P_1, ^3P_2$
^1D	$\rightarrow$	$L = 2$	&	$S = 0$	$\rightarrow$	$J = 2$	$\rightarrow$	$^1D_2$
^3D	$\rightarrow$	$L = 2$	&	$S = 1$	$\rightarrow$	$J = 1, 2, 3$	$\rightarrow$	$^3D_1, ^3D_2, ^3D_3$

(c) "*np n'd* – configuration" จะได้ว่า (ลองทำดู)

"possible terms (states)" คือ ^1P , ^1D , ^1F , ^3P , ^3D และ ^3F

ในกรณีที่มี "Non-Equivalent Electrons" มากกว่า 2 ตัว

→→→ "พิจารณา 2 ตัวแรกก่อน" แล้ว "เพิ่ม ตัวที่ 3, 4, …" ←←←

"*ns n's n''p* – configuration" → $\ell_1 = 0 = \ell_2$ และ $\ell_3 = 1$

→ "possible terms" ของ "*ns n's* – configuration" คือ ^1S และ ^3S

→ รวม "*n''p* electron" ($\ell_3 = 1$ และ $s_3 = \frac{1}{2}$) กับ ^1S ($L' = 0$ และ $S' = 0$)

→ $L = 1(P)$ และ $S = \frac{1}{2}$ {→ $2S + 1 = 2$ } → ^2P

→ รวม "*n''p* electron" ($\ell_3 = 1$ และ $s_3 = \frac{1}{2}$) กับ ^3S ($L' = 0$ และ $S' = 1$)

→ $L = 1(P)$ และ $S = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$ {→ $2S + 1 = 2, 4$} → ^2P และ ^4P

ดังนั้น "possible terms" ของ "*ns n's n''p*–configuration" คือ ^2P , ^2P และ ^4P

“Two-Equivalent Electrons”

เนื่องจาก “equivalent electrons” จะมี “n” และ “ℓ” เหมือนกัน ดังนั้น

จะต้องมี “m_ℓ” หรือ “m_s” อย่างน้อยหนึ่งตัว “ต่างกัน”

(เพื่อให้เป็นไปตาม “Pauli’s exclusion principle”)

$\downarrow$

“จำนวน possible terms” จะ “ลดลง”

(“น้อยกว่า” กรณีของ “two-nonequivalent electrons”)

$\downarrow$

พบว่า “possible terms” สำหรับ “two-equivalent electrons” จะมี

“ผลรวม” ของ “ L ” กับ “S” เป็น “เลขคู่ (even)”

$$\rightarrow \quad L + S = even \quad \leftarrow$$

พิจารณา "ns^2 – configuration" : electrons 2 ตัว มี "n" และ "$\ell = 0$" เหมือนกัน

(ถ้า "$n = 1$" → "ground-state electron configuration" ของ "helium atom")

→ เนื่องจาก ในกรณีนี้ electrons ทั้งสองตัวจะมี "$m_\ell = 0$" เหมือนกันด้วย ดังนั้น

electrons ทั้งสองตัว จะต้องมี "m_s" ต่างกัน (เป็น $+\frac{1}{2}$ หนึ่งตัว และ $-\frac{1}{2}$ หนึ่งตัว)

→ $M_S = m_s(1) + m_s(2) = 0$

→ $\ell_1 = 0 = \ell_2$ → $L = 0\,(S)$

→ $s_1 = \frac{1}{2} = s_2$ → $S = \begin{cases} 0 & \rightarrow \quad M_S = 0 \\ 1 & \rightarrow \quad M_S = -1,\ 0, +1 \end{cases}$ → $S = 0$

{"$S = 1$" จะ "ใช้ไม่ได้" ∵ ถ้า "$S = 1$" จะมี states ที่มี "$M_S = \pm 1$" ด้วย ซึ่งในกรณีนี้ไม่มี}

→ จาก $L = 0\,(S)$ และ $S = 0$ {→ $2S + 1 = 1$} จะได้ $J = 0$

→ "possible term" ของ "ns^2 – configuration" คือ $\boxed{{}^1S_0}$ (แบบเดียว)

→ สังเกตว่า $L + S = 0 + 0 = 0 = even$

		"possible terms"	
$ns\,n's$ – configuration	$\rightarrow$	^1S	^3S
"$L+S$"	$\rightarrow$	0	1
ns^2 – configuration	$\rightarrow$	^1S	

		"possible terms"					
$np\,n'p$ – configuration	$\rightarrow$	^1S	^1P	^1D	^3S	^3P	^3D
"$L+S$"	$\rightarrow$	0	1	2	1	2	3
np^2 – configuration	$\rightarrow$	^1S		^1D		^3P	

“Corrections to Central Field Approximation”

ถ้าคิดเฉพาะ “(effective) central field Hamiltonian (สำหรับ atom)”

$$H_C = \sum_{i=1}^{N} H_C(r_i) = \sum_{i=1}^{N} \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + V_C(r_i) \right)$$

จะได้ว่า “ระดับพลังงาน” ของ “atom”

(ซึ่งเป็น “ผลรวม” ของ “individual electron energies, $E_{n\ell}$ ”)

$$E_C = \sum_{i=1}^{N} E_C(i) = \sum_{i=1}^{N} E_{n_i \ell_i}(i) = \sum_{i=1}^{N} E_{n\ell}(i)$$

จะถูกกำหนดโดย/มีค่าขึ้นกับ “electron configuration”

นั่นคือ

สำหรับ “given” electron configuration

“ทุก possible terms” จะมี “พลังงานเท่ากัน” (มี “degeneracy”)

ถ้าคิดถึง (*i*) "non-central component" ของ "repulsive Coulomb interaction"

$$H_{NCRC} = \sum_{i<j=1}^{N}\left(\frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_{ij}}\right) - \sum_{i=1}^{N}\left(\frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_i} + V_C(r_i)\right)$$

และ (*ii*) "Spin-Orbit interactions"

$$H_{SO} = \sum_{i=1}^{N} \xi(r_i)\boldsymbol{S}_i \bullet \boldsymbol{L}_i$$

จะได้ว่า สำหรับ "given" electron configuration

"แต่ละ possible term" จะมี "พลังงานไม่เท่ากัน"

{มี "การแยก (splitting)" ของ "ระดับพลังงาน"}

→ "ผล" ของ "H_{NCRC}" และ "H_{SO}" ที่มีต่อ "ระดับพลังงาน" ของ "possible terms"

สามารถ "หา/คำนวณ" ได้ โดยใช้ "Perturbation Theory"

→ ในแง่ของ "ทฤษฎี/หลักการ" สามารถ "ทำได้" แต่ (ในทาง "ปฏิบัติ") "ไม่ง่าย"

{ ต้องหา "$V_C(r_i)$" → หา "Ψ_C" → ใช้ "Perturbation Theory" }

อย่างไรก็ตาม เรามี "Hund's Rules" (ซึ่งเป็นกฎที่สรุปมาจาก "ผลการทดลอง") ที่ช่วยให้

สามารถ "เรียงลำดับพลังงาน" ของ "possible terms"

สำหรับ "equivalent electron configuration"

(ในบางกรณี สามารถใช้กับ "non-equivalent electron configuration" ได้ด้วย)

→ "Hund's First Rule" ←

"ground state" จะเป็น "state" ที่มี "maximum spin multiplicity "

"Terms/states" ที่มี "ค่า S สูงสุด" จะมี "พลังงานต่ำสุด"

และ "พลังงานจะเพิ่มขึ้น" เมื่อ "S มีค่าลดลง"

→ "Hund's Second Rule" ←

สำหรับ "terms" ที่มี "ค่า S เท่ากัน"

"Term/state" ที่มีค่า "L สูงสุด" จะมี "พลังงานต่ำสุด"

→ "Hund's Third Rule" ←

สำหรับ "terms" ที่มี "ค่า S และ L เท่ากัน"

ถ้า "จำนวน electrons ที่มีอยู่ใน subshell" น้อยกว่า "ครึ่งหนึ่งของ electrons ที่มีได้"
("less" than "half-full" subshell)
term ที่มีค่า "J ต่ำสุด" จะมี "พลังงานต่ำสุด"

ถ้า "จำนวน electrons ที่มีอยู่ใน subshell" มากกว่า "ครึ่งหนึ่งของ electrons ที่มีได้"
("more" than "half-full" subshell)
term ที่มีค่า "J สูงสุด" จะมี "พลังงานต่ำสุด"

"possible terms" ของ "$(n\ell)^k$ – configuration"
(มี electrons k ตัว อยู่ใน $n\ell$ – subshell)
จะเหมือนกับ "possible terms" ของ "$(n\ell)^{2(2\ell+1)-k}$ – configuration"
(มี k holes ใน $n\ell$ – subshell)

ตัวอย่าง "np^2 – configuration" → "possible terms" คือ ^1S , ^1D , และ ^3P

^1S	→	$L=0$	&	$S=0$	→	$J=0$	→	$^1S_0$
^3P	→	$L=1$	&	$S=1$	→	$J=0,1,2$	→	$^3P_0, ^3P_1, ^3P_2$
^1D	→	$L=2$	&	$S=0$	→	$J=2$	→	$^1D_2$

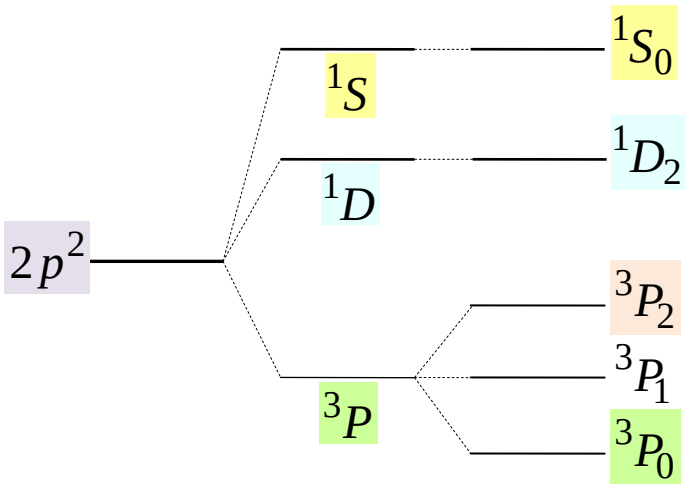
"Hund's 1st Rule" → ^3P จะมี "พลังงานต่ำสุด" (มี "S" โตสุด)

"Hund's 2nd Rule" → ^1D จะมี "พลังงานต่ำกว่า" ^1S (มี "L" โตกว่า)

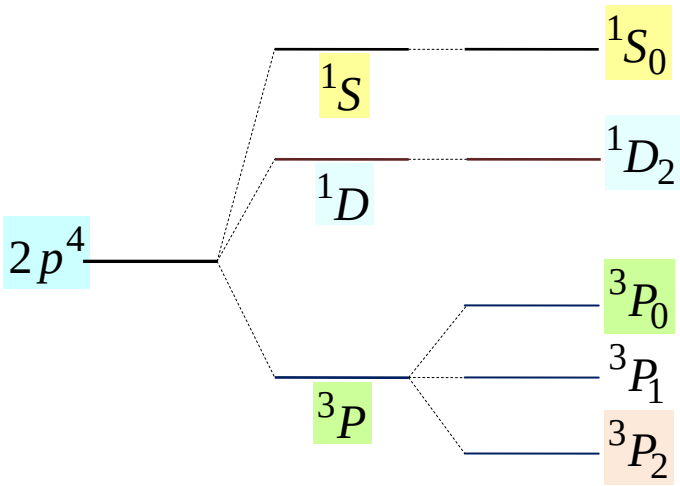
เนื่องจาก "np – subshell" จะมี electrons ได้ "สูงสุด 6 ตัว" ดังนั้น "np^2 – configuration" เป็น "less" than "half-full" subshell

"Hund's 3rd Rule" → $^3P_0$ จะเป็น "ground-state term"

("less" than "half-full" subshell → term ที่มีค่า "J ต่ำ" จะมี "พลังงานต่ำ")



np^2 – configuration



np^4 – configuration

ตัวอย่าง "np^4 – configuration" → มี "2 holes" ใน "*np* subshell"

→ เป็น "more" than "half-full" subshell

→ มี "possible terms" เหมือนกับ "np^2 – configuration"

(มี "2 electrons" ใน "*np* subshell")

→ "possible terms" คือ $^1S_0$, $^1D_2$, และ $^3P_{0,1,2}$

→ มีการ "สลับลำดับ" การเรียงตัวของ $^3P_{0,1,2}$ terms