

ตอนที่สาม
เคมีควอนตัม

บทที่ 7

กลศาสตร์คลาสสิกกับทฤษฎีควอนตัมเก่า

(Classical Mechanics and The Old Quantum Theory)

ในการศึกษากลศาสตร์ควอนตัมซึ่งศึกษาถึงระบบของอนุภาคเล็ก ๆ เช่น อิเล็กตรอนได้ มีวิวัฒนาการมาจากกลศาสตร์คลาสสิก (classical mechanics) ซึ่งมีพื้นฐานของกฎการเคลื่อนที่ของนิวตันและพัฒนาต่อมาโดยลากรางจ์ (Lagrange) และฮามิลตัน (Hamilton) ดังนั้นความคิดและผลการทดลองทั้งหลายยังมีความเกี่ยวข้องกันอยู่ เช่น โมเมนตัม ตำแหน่ง เวลาและพลังงาน เป็นต้น จึงจำเป็นที่ต้องกล่าวถึงกลศาสตร์คลาสสิกบ้างเล็กน้อย

7.1) กลศาสตร์คลาสสิก

7.1.1) ระบบโคออร์ดิเนต (Coordinate systems) ในกลศาสตร์คลาสสิกการเคลื่อนที่ของอนุภาคหาได้จากกฎการเคลื่อนที่ของนิวตัน ซึ่งเขียนได้ในลักษณะ

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = F_x, \quad m \frac{d^2 y}{dt^2} = F_y, \quad m \frac{d^2 z}{dt^2} = F_z$$

เมื่อ x , y และ z เป็นโคออร์ดิเนตคาร์ทีเซียนของอนุภาค, m เป็นมวลของอนุภาค และ F_x , F_y , F_z เป็นแรงกระทำบนอนุภาคในแต่ละโคออร์ดิเนต กรณีนี้เป็นตัวอย่างหนึ่งของการใช้โคออร์ดิเนต

ความมุ่งหมายในการใช้โคออร์ดิเนตก็เพื่อความเหมาะสมที่จะใช้อธิบายจุด เส้นโค้ง หรือพื้นผิวในที่ว่าง ระบบของโคออร์ดิเนตมีด้วยกันหลายชนิด ตัวอย่างเช่น 1) โคออร์ดิเนตคาร์ทีเซียนหรือเรกแทนกิวลาร์ (Cartesian or rectangular coordinates), 2) โคออร์ดิเนตสเฟียริคัลโพลาร์ (spherical polar coordinates), 3) โคออร์ดิเนตไซลินดริคัล (cylindrical coordinates), และ 4) โคออร์ดิเนตคอนโฟคัล อิลลิปซอยคัล (confocal ellipsoidal coordinates) การเลือกใช้โคออร์ดิเนตแบบใดก็ขึ้นกับปัญหาที่จะแก้ ปัญหาบางอย่างไม่เหมาะสมที่จะใช้โคออร์ดิเนตคาร์ทีเซียน เช่น การเคลื่อนที่ของดาวเคราะห์ต่าง ๆ ถ้าใช้โคออร์ดิเนตสเฟียริคัลโพลาร์จะง่ายกว่า เราก็ต้องเลือกให้เหมาะสม อย่งไรก็ดี การใช้โคออร์ดิเนตแบบใดก็จะต้องให้ผลออกมาลักษณะเดียวกัน

ส่วนใหญ่ปัญหาในกลศาสตร์ควอนตัม มักจะต้องคำนวณหาอินทิกรอล (integrals) ในทศะ (space) ทั้งหมด ซึ่งจำเป็นต้องทราบปริมาตรดิฟเฟอเรนเชียล, $d\tau$ ในโคออร์ดิเนตแต่ละชนิด เช่น ในคาร์ทีเซียน

$$d\tau = dx dy dz \quad - \infty < x < +\infty$$

$$- \infty < y < +\infty$$

$$- \infty < z < +\infty$$

ในสเฟียร์คอลลโพลาร์

$$d\tau = r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi \quad 0 < r < +\infty$$

$$0 \leq \theta < \pi$$

$$0 \leq \phi < 2\pi$$

7.1.2) ระบบอนุรักษ์ (Conservative systems) ระบบอนุรักษ์นั้นบอกถึงเงื่อนไขที่ปริมาณทางฟิสิกส์อย่างใดอย่างหนึ่งไม่มีการเปลี่ยนแปลง, เป็นระบบที่ถูกแยกออกมาโดดเดี่ยว (isolated system) ไม่มีอิทธิพลจากภายนอกมารบกวน และไม่มีแรงภายใน เช่น ความเสียด (friction) มาเกี่ยวข้องด้วย, จริง ๆ แล้วระบบโดดเดี่ยวเป็นเรื่องในอุดมคติ เนื่องจากการวัดปริมาณใด ๆ ในระบบก็ตาม จะต้องถูกรบกวนอย่างแน่นอนจากอิทธิพลภายนอก แต่ในกลศาสตร์คลาสสิกจะต้องพยายามลดการรบกวนลงให้น้อยที่สุด ซึ่งระบบอนุรักษ์นี้มีทั้งอนุรักษ์มวล อนุรักษ์พลังงาน ฯลฯ เป็นต้น เราจะพิจารณาระบบอนุรักษ์พลังงาน ซึ่งหมายถึงผลบวกของพลังงานจลน์ (T) และพลังงานศักย์ (V) มีค่าคงที่ไม่เปลี่ยนแปลงไปกับเวลา หรืออาจหมายถึงระบบที่มีแรงเป็นค่าลบเกรเดียนของพลังงานศักย์ คือ

$$F_i = -\nabla_i V \quad \dots\dots (7.1)$$

เพื่อแสดงว่าคำจำกัดความ 2 แบบนี้เหมือนกัน ลองพิจารณาถึงกรณีอนุภาคเดี่ยวเคลื่อนที่ใน 1 มิติให้เป็นทิศทาง x ตามกฎข้อที่ 2 ของนิวตันคือ

$$F_x = m \frac{d^2 x}{dt^2} \quad \dots\dots (7.2)$$

สมการ (7.1) เขียนใหม่ได้เป็น

$$F_x = - \frac{dV(x)}{dx} \quad \dots\dots (7.3)$$

สมการ (7.2) เท่ากับ สมการ (7.3) เพราะฉะนั้น

$$-\frac{dV(x)}{dx} = m\frac{d^2x}{dt^2} = m\ddot{x} = m\frac{dx}{dt} \dots (7.4)$$

อินทิเกรตสมการ (7.4)

$$\begin{aligned} -\int \frac{dV(x)}{dx} dx &= -\int dV = m \int \frac{dx}{dt} dx \\ &= m \int dx \frac{dx}{dt} = m \int \dot{x} dx \end{aligned}$$

เพราะฉะนั้น $-V(x) + c = \frac{1}{2} m\dot{x}^2$

$$\frac{1}{2} m\dot{x}^2 + V(x) = c$$

หรือ $T + V = c \dots (7.5)$

โดยที่ C เป็นค่าคงที่ของการอินทิเกรต ดังนั้นผลรวมของพลังงานศักย์และพลังงานจลน์มีค่าคงที่ไม่ขึ้นกับเวลา และตรงกับค่าจำกัดความในสมการ (7.1) ด้วย

7.1.3) สมการของลากรองจ์ (Lagrange's equations) สมการการเคลื่อนที่ของนิวตันจะแก้ได้ง่ายในระบบที่ใช้โคออร์ดิเนตคาร์ทีเซียน ถ้าหากไปใช้โคออร์ดิเนตอื่น ๆ จะยุ่งยาก ดังนั้นจึงได้มีผู้คิดสมการการเคลื่อนที่ในทอมของโคออร์ดิเนตทั่ว ๆ ไป (generalized coordinates, q_i) เพื่อให้สะดวกในการใช้แทนที่จะใช้โคออร์ดิเนตคาร์ทีเซียนของอนุภาคแรกเป็น x_1, y_1, z_1 ก็จะใช้ x_1, x_2, x_3 แทน ถ้าเป็นอนุภาคที่สองก็จะใช้ x_4, x_5, x_6 เป็นต้น ผู้คิดสมการแบบนี้คือ ลากรองจ์ และฮามิลตัน กรณีมีอนุภาค N อนุภาค จะมี $3N$ โคออร์ดิเนต เมื่อใช้ในทอมของโคออร์ดิเนตทั่ว ๆ ไป (q_i) ก็จะเป็น q_1, \dots, q_{3N} พิจารณาหัวข้อที่ 2 ของนิวตัน

$$m_i \frac{d^2 x_i}{dt^2} = F_i \dots (7.6)$$

การแปรตามโคออร์ดิเนตของ x อาจเขียนให้อยู่ในทอมของการแปรตามโคออร์ดิเนตของ q ในลักษณะที่สัมพันธ์กันดังนี้

$$dx_i = \sum_j \frac{\partial x_i}{\partial q_j} dq_j \quad \dots\dots(7.7)$$

งานที่เกิดขึ้นของระบบทุกโคออร์ดิเนตจะเป็น

$$dW = \sum_i F_i dx_i = \sum_i \sum_j F_i \frac{\partial x_i}{\partial q_j} dq_j \quad \dots(7.8)$$

ถ้าให้ $Q_j = \sum_i F_i \frac{\partial x_i}{\partial q_j}$

สมการ (7.8) จะกลายเป็น

$$dW = \sum_j Q_j dq_j \quad \dots\dots(7.9)$$

ถ้าแทน F_i จากสมการ (7.6) ลงในสมการ (7.8) จะได้

$$dW = \sum_i m_i \frac{d^2 x_i}{dt^2} dx_i = \sum_i \sum_j m_i \frac{d^2 x_i}{dt^2} \frac{\partial x_i}{\partial q_j} dq_j \quad \dots(7.10)$$

สมการ (7.9) เท่ากับสมการ (7.10)

$$\sum_j Q_j dq_j = \sum_i \sum_j m_i \frac{d^2 x_i}{dt^2} \frac{\partial x_i}{\partial q_j} dq_j \quad \dots(7.11)$$

จากสมการ (7.11) เราได้สมการ j สมการ ถ้า dq_j ทั้ง 2 ข้างมีค่าเท่ากัน ดังนั้น

$$\sum_i m_i \frac{d^2 x_i}{dt^2} \frac{\partial x_i}{\partial q_j} = Q_j \quad \dots\dots(7.12)$$

ด้านซ้ายมือของสมการอาจทำให้อยู่ในรูปธรรมดามากขึ้น โดยพิจารณาสมการ (7.7) อาจเขียนเป็น

$$\frac{dx_i}{dt} = \sum_j \frac{\partial x_i}{\partial q_j} \frac{dq_j}{dt} \quad \dots (7.13)$$

ถ้าให้ $\frac{dq_k}{dt} = \dot{q}_k$, $\frac{dx_i}{dt} = \dot{x}_i$ คือเฟอเรนติเอล \dot{x}_i สัมพันธ์กับ \dot{q}_k จะได้

$$\frac{\partial \dot{x}_i}{\partial \dot{q}_k} = \frac{\partial x_i}{\partial q_k} \quad \dots (7.14)$$

และ

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial x_i}{\partial q_k} = \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial q_k} \quad \dots (7.15)$$

เทียบกับสมการ (7.13) จะได้

$$\frac{\partial \dot{x}_i}{\partial \dot{q}_k} = \sum_j \frac{\partial}{\partial \dot{q}_k} \frac{\partial x_i}{\partial q_j} \frac{dq_j}{dt} \quad \dots (7.16)$$

และ

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial x_i}{\partial q_k} = \sum_j \frac{\partial}{\partial q_j} \frac{\partial x_i}{\partial q_k} \frac{dq_j}{dt} \quad \dots (7.17)$$

จากสมการที่ (7.12) ด้านซ้ายมือ ถ้าเขียนเป็น

$$\sum_i m_i \frac{d^2 x_i}{dt^2} \frac{\partial x_i}{\partial q_j} = \sum_i m_i \frac{d}{dt} \left(\frac{dx_i}{dt} \frac{\partial x_i}{\partial q_j} \right) - \sum_i m_i \frac{dx_i}{dt} \frac{d}{dt} \frac{\partial x_i}{\partial q_j} \quad \dots (7.18)$$

ใช้ความสัมพันธ์ในสมการที่ (7.14) และ (7.15) จะได้สมการ (7.18) ในรูปแบบใหม่เป็น

$$\begin{aligned} \sum_i m_i \frac{d^2 x_i}{dt^2} \frac{\partial x_i}{\partial q_j} &= \sum_i m_i \frac{d}{dt} \left(\frac{dx_i}{dt} \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial \dot{q}_j} \right) - \sum_i m_i \frac{dx_i}{dt} \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial q_j} \\ &= \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial}{\partial \dot{q}_j} \left[\sum_i \frac{1}{2} m_i \left(\frac{dx_i}{dt} \right)^2 \right] \right) - \frac{\partial}{\partial q_j} \left[\sum_i \frac{1}{2} m_i \left(\frac{dx_i}{dt} \right)^2 \right] \\ &= \frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_j} - \frac{\partial T}{\partial q_j} \quad \dots (7.19) \end{aligned}$$

โดยที่ $T =$ พลังงานจลน์ของระบบ $= \sum_i \frac{1}{2} m_i \left(\frac{dx_i}{dt} \right)^2$

สมการ (7.19) เท่ากับสมการ (7.12) เพราะฉะนั้น

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_j} - \frac{\partial T}{\partial q_j} = Q_j \quad \dots (7.20)$$

จาก $Q_j = \sum_i F_i \frac{\partial x_i}{\partial q_j}$ ถ้า $F_i = -\frac{\partial V}{\partial x_i}$ เมื่อ V เป็นพลังงานศักย์

เพราะฉะนั้น $Q_j = -\sum_i \frac{\partial V}{\partial x_i} \frac{\partial x_i}{\partial q_j} = -\frac{\partial V}{\partial q_j}$

แทนค่า Q_j ในสมการ (7.20)

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_j} - \frac{\partial T}{\partial q_j} = -\frac{\partial V}{\partial q_j}$$

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_j} - \frac{\partial}{\partial q_j} (T-V) = 0 \quad \dots (7.21)$$

เนื่องจาก V เป็นฟังก์ชันของโคออร์ดิเนตอย่างเดียว สมการ (7.21) สามารถเขียนให้ง่ายขึ้นในเทอมของฟังก์ชัน $L = T - V$ จะได้

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} - \frac{\partial L}{\partial q_j} = 0 \quad \dots (7.22)$$

(เทอมแรกแทน $T = L$ ได้ เพราะว่าเป็นฟังก์ชันของความเร็ว q_j)

L เรียกว่า ฟังก์ชันลาگرانเจียนของระบบ สมการ (7.22) เรียกว่า สมการการเคลื่อนที่ของลาگرانเจียน ซึ่งใช้กับระบบที่มีโคออร์ดิเนตแบบใดก็ได้ ตัวอย่างเช่น พิจารณาการเคลื่อนที่แบบซิมเปิลฮาร์โมนิกส์ (simple homonics)

$$\text{เมื่อให้} \quad q_j = x$$

$$\text{และ} \quad \dot{q}_j = \dot{x}$$

$$\text{จาก} \quad T = \frac{1}{2} m \dot{x}^2$$

$$V = \frac{1}{2} k x^2$$

$$\text{เพราะฉะนั้น} \quad L = T - V = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 - \frac{1}{2} k x^2$$

เขียนสมการ การเคลื่อนที่เป็น

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} = m \dot{x} \quad \text{และ} \quad \frac{\partial L}{\partial x} = -kx$$

แทนค่าลงในสมการ (7.22) จะได้

$$\frac{d}{dt} (m \dot{x}) + kx = 0$$

$$\text{เพราะฉะนั้น} \quad m \ddot{x} = -kx$$

ผลลัพธ์ที่ได้ตรงกับผลที่ได้จากกฎข้อที่ 2 ของนิวตัน

7.1.4) สมการของฮามิลตัน (Hamilton's equations) การเขียนพลังงานจลน์ในเทอมของโมเมนตัมแทนความเร็ว นั้น เหมาะสำหรับการแก้ปัญหาในหลาย ๆ กรณี ดังนั้นถ้าให้ p_i เป็นโมเมนตัมทั่ว ๆ ไป (generalized momenta) ซึ่งสัมพันธ์กับโคออร์ดิเนต q_i ในลักษณะ

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \quad \dots (7.23)$$

เพื่อที่จะหาสมการการเคลื่อนที่ในเทอมของ p_i และ q_i แทนของ \dot{q}_i ในสมการการเคลื่อนที่ของลาگرانเจียน ซึ่งเป็นสมการดิฟเฟอเรนเชียลลำดับที่ 2 จำนวน $3N$ สมการ เพราะฉะนั้น การเปลี่ยนเป็นสมการดิฟเฟอเรนเชียลลำดับที่ 1 จะได้จำนวน $6N$ สมการในเทอมของ p_i และ q_i พิจารณาดิฟเฟอเรนเชียล

$$dL = \sum_i \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} d\dot{q}_i + \frac{\partial L}{\partial q_i} dq_i \right) \quad \dots (7.24)$$

จากสมการ (7.22) และ (7.23) จะได้

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = \dot{p}_i \quad \dots (7.25)$$

เพราะฉะนั้นสมการ (7.24) จะเปลี่ยนเป็น

$$dL = \sum_i (p_i d\dot{q}_i + \dot{p}_i dq_i) \quad \dots (7.26)$$

$$\text{เนื่องจาก } d(\sum_i p_i \dot{q}_i) = \sum_i (p_i d\dot{q}_i + \dot{q}_i dp_i) \quad \dots (7.27)$$

สมการ (7.27) ลบด้วยสมการ (7.26) จะได้

$$d(\sum_i p_i \dot{q}_i - L) = \sum_i (\dot{q}_i dp_i - \dot{p}_i dq_i) \quad \dots (7.28)$$

ปริมาณ $(\sum_i p_i \dot{q}_i - L)$ = H หมายถึงฟังก์ชัน ฮามิลโตเนียน (Hamiltonian function) ของระบบ เพราะฉะนั้น

$$dH = \sum_i (\dot{q}_i dp_i - \dot{p}_i dq_i)$$

เขียนในรูปของฟังก์ชันของ p_i และ q_i โดยอนุพันธ์ย่อย (partial derivative)

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i \quad \text{และ} \quad \frac{\partial H}{\partial q_i} = -\dot{p}_i \quad \dots (7.29)$$

สมการ (7.29) คือ สมการการเคลื่อนที่ของฮามิลตัน โดยที่ H เป็นฟังก์ชันของโมเมนตัม p_i และโคออร์ดิเนต q_i

จาก
$$H' = \sum_i p_i \dot{q}_i - L$$

ถ้าแทนค่า $p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}$ (จากสมการ 7.23) และ $L = T - V$ ลงไป จะได้

$$H = \sum_i \dot{q}_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - T + V \quad \dots (7.30)$$

ในระบบอนุภาค $L = T(\dot{q}_i, q) - V(q, t)$ โดยอนุพันธ์ย่อย

เพราะฉะนั้น $\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i}$ แทนค่าในสมการ (7.30) จะได้

$$H = \sum_i \dot{q}_i \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} - T + V \quad \dots (7.31)$$

จาก
$$T = \frac{1}{2} m \dot{q}_i^2$$

เพราะฉะนั้น
$$\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} = \frac{1}{2} m (2 \dot{q}_i) = m \dot{q}_i$$

คูณด้วย \dot{q}_i ทั้ง 2 ข้าง
$$\dot{q}_i \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} = m \dot{q}_i^2 = 2T$$

ถ้าในระบบที่มีอนุภาคมาก ๆ $T = \frac{1}{2} \sum_i m_i \dot{q}_i^2$ ก็จะได้

$\sum_i \dot{q}_i \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} = 2T$ แทนค่าในสมการ (7.31) จะได้

$$H = 2T - T + V = T + V \quad \dots (7.32)$$

นั่นคือฟังก์ชันฮามิลโตเนียนเท่ากับพลังงานทั้งหมดของระบบ คือ ผลบวกของพลังงานจลน์และพลังงานศักย์นั่นเอง

7.1.5) สมมติฐานเบื้องต้นของกลศาสตร์คลาสสิก แบ่งออกได้เป็นข้อ ๆ ดังนี้

ก) ไม่มีข้อจำกัดเกี่ยวกับความแม่นยำในการวัดตัวแปรพลวัต (dynamical variables) ไม่ว่าหนึ่งตัวหรือมากกว่าหนึ่งก็ตาม คือวัดได้แม่นยำ นอกจากข้อจำกัดของเครื่องมือเท่านั้น

ข) ไม่มีข้อจำกัดเกี่ยวกับจำนวนของตัวแปรพลวัต คือ สามารถวัดได้พร้อม ๆ กันอย่างแม่นยำ

ค) เพราะว่าการเปลี่ยนแปลงอย่างต่อเนื่องกับเวลา ทำให้พลังงานจลน์เปลี่ยนแปลงอย่างต่อเนื่องไปด้วย นั่นก็คือ ไม่มีข้อจำกัดเกี่ยวกับค่าของตัวแปรพลวัต คือ จะมีค่าเท่าไรก็ได้

จะเห็นได้ว่า ในอนุภาคที่เล็กมาก ๆ สมมติฐานทั้ง 3 ข้อนี้ต้องล้มเลิกไป กลศาสตร์คลาสสิกประสบความสำเร็จที่จะนำไปใช้อธิบายระบบเช่นนี้ได้ จึงเกิดกลศาสตร์แบบใหม่ขึ้นมาเพื่อใช้อธิบายพฤติกรรมของระบบที่เป็นอนุภาคเล็ก ๆ เรียกว่า กลศาสตร์ควอนตัม ซึ่งมีวิวัฒนาการต่อเนื่องมาจากทฤษฎีควอนตัมเก่า

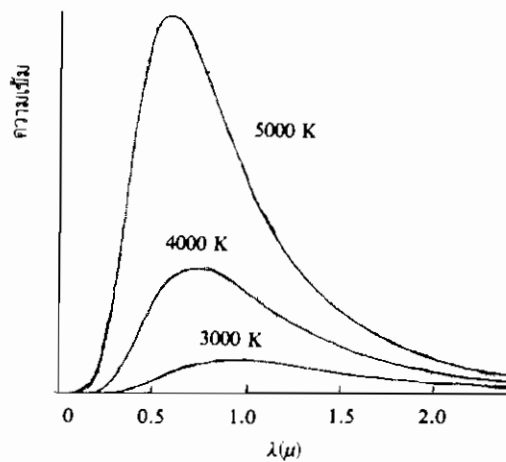
7.2) จุดเริ่มของทฤษฎีควอนตัม (Origins of The Quantum Theory)

ในตอนสิ้นสุดศตวรรษที่ 19 มีปรากฏการณ์บางอย่างที่กลศาสตร์คลาสสิกอธิบายให้ถูกต้องไม่ได้ เช่น การแผ่รังสีของวัตถุดำ ปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริก และอะตอมมิคสเปกตรัม เป็นต้น นักวิทยาศาสตร์จึงเริ่มเปลี่ยนจากการอธิบายในเชิงกลมาเป็นการอธิบายโดยใช้คณิตศาสตร์ เมื่อ มัคซ์ พลังค์ (Max Planck) ได้ตั้งทฤษฎีควอนตัมขึ้นในปี ค.ศ. 1900 เพื่อใช้อธิบายปัญหาบางประการที่เกิดจากการศึกษาเรื่องการแผ่รังสี ในหัวข้อต่อไปนี้จะกล่าวถึงการทดลองการอธิบายโดยใช้กลศาสตร์คลาสสิกล้มเหลวอย่างไร และการใช้ทฤษฎีควอนตัมมาอธิบายได้ผลดีเช่นไร ซึ่งนับเป็นจุดเริ่มของทฤษฎีควอนตัม

7.2.1) การแผ่รังสีของวัตถุดำ (Black-body radiation)

ถ้าวัตถุดำทำให้ร้อน มันจะคายรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าออกมา ขณะที่อุณหภูมิยังไม่สูงมากนัก รังสีที่แผ่ออกมาส่วนใหญ่จะมีพลังงานอยู่ในบริเวณความถี่ต่ำ เช่น อินฟราเรด (IR) มีความยาวคลื่นมากซึ่งตามองไม่เห็น แต่จะรู้สึกร้อน เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ความยาวคลื่นจะลดลง ความถี่สูงขึ้น จนกระทั่งประมาณ 600°C จะเริ่มมองเห็นเป็นสีแดง ถ้าเพิ่มอุณหภูมิต่อไป จะเปลี่ยนจากแดงไปเป็นเหลือง จนกระทั่งถึง 2000°C จะมองไม่เห็น ช่วงนี้เป็นรังสีอัลตราไวโอเล็ต (UV)

ในระบบอุดมคติจะใช้แบบจำลองโดยสมมติให้วัตถุที่ใช้ศึกษาเป็นชนิดที่ดูดและคายรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าได้ดีที่สุด ซึ่งก็คือวัตถุดำ หมายถึง วัตถุที่มีสมบัติของวัตถุดำนั้นเอง มีสมบัติในการดูดกลืนแม่เหล็กไฟฟ้าทุกชนิด และไม่สะท้อนรังสีใด ๆ ทั้งสิ้น เพราะฉะนั้นรังสีที่วัดได้ก็เป็นรังสีที่แผ่ออกมาจากวัตถุนั้นร้อยเปอร์เซ็นต์ ไม่มีส่วนที่สะท้อนจากที่อื่น ๆ เลย เช่น ดวงอาทิตย์ก็เป็นวัตถุดำ ถือว่ารังสีที่แผ่ออกมาไม่มีการสะท้อนจากดวงดาวอื่น ๆ ในทางปฏิบัติจะสร้างวัตถุดำโดยใช้ภาชนะกลวงภาชนะหนึ่งที่มีรูเล็ก ๆ 1 รูไว้ติดต่อกับช่องว่างภายในจะมีรังสีผ่านเข้าทางรูนี้เข้าไปในช่องว่างและสะท้อนกลับไปกลับมาอยู่ภายในจนถูกดูดกลืนไปในภาชนะนั้น และรังสีที่ออกมาจากภาชนะผ่านรูเล็ก ๆ นี้จะเป็นตัวแทนของรังสีที่อยู่ภายใน ความเข้มของรังสีที่แผ่ออกมาจากรูจะแปรผันกับความยาวคลื่นที่อุณหภูมิต่าง ๆ ของภาชนะนั้น ผลการวิเคราะห์จากการทดลองด้วยการวัดรังสีที่ผ่านออกมาจากรูที่อุณหภูมิต่าง ๆ แสดงไว้ในรูปที่ 7.1

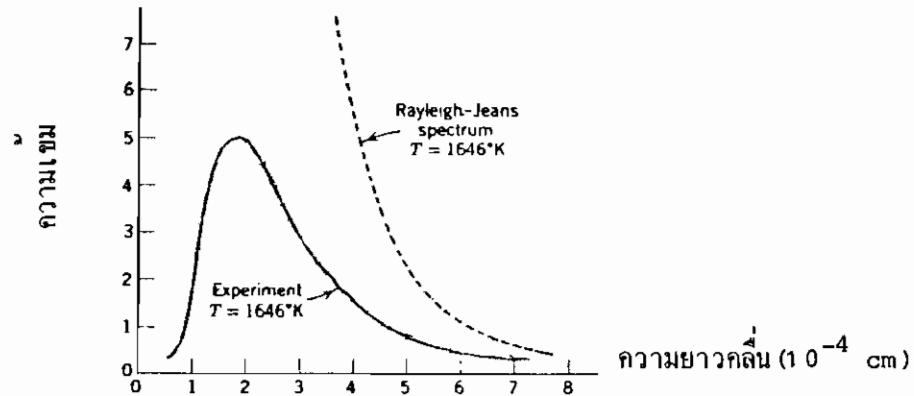


รูปที่ 7.1 การแจกแจงพลังงานของวัตถุดำตามผลการทดลอง

ผลการทดลองชี้ให้เห็นว่า ณ อุณหภูมิคงที่ค่าหนึ่ง พลังงานที่แผ่ออกมาจะมีความเข้มน้อยที่ความถี่ต่ำ ๆ (ความยาวคลื่นมาก) และจะเพิ่มสูงขึ้นเมื่อความถี่สูงจนถึงความถี่ค่าหนึ่งจะมีความเข้มสูงสุด หลังจากนั้นเมื่อความถี่สูงยิ่งขึ้นไปอีกค่าความเข้มจะเริ่มลดลง และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ การแผ่รังสีส่วนใหญ่จะอยู่ในย่านที่มีความถี่สูง ๆ มากกว่าย่านความถี่ต่ำ ๆ

สิ่งที่เราต้องการก็คือ อยากทราบสูตรทั่วไปในการคำนวณการแผ่รังสีของวัตถุดำที่ออกมาเป็นเส้นโค้ง ๆ ตามรูป 7.1 นั้นออกมาได้อย่างไร จึงได้มีผู้ศึกษาปรากฏการณ์นี้โดย ลอร์ดเรลีย์ (Lord Rayleigh.) กับ เซอร์ เจมส์ จีนส์ (Sir James Jeans)

โดยเขาใช้ทฤษฎีของกลศาสตร์คลาสสิกมาอธิบายว่า แสงเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ถูกเปล่งออกมาเนื่องจากการสั่นสะเทือนของวัตถุที่มีประจุบวก และลบ เมื่อประจุไฟฟ้าสั่นก็จะแผ่รังสีออกมารอบตัว เนื่องจากการสั่นจะสั่นด้วย ความถี่เท่าใดก็ได้ พลังงานเปลี่ยนไปความถี่ก็จะเปลี่ยนไปด้วย ทำให้แสงที่แผ่ออกมามีความถี่ต่อเนื่อง และได้คำนวณความเข้มของแสงที่ความถี่ต่าง ๆ โดยหาจำนวนตัวสั่นสะเทือน (oscillator) ที่ความถี่นั้นเสียก่อน ปรากฏว่าได้ผลตามรูป 7.2 เส้น



รูปที่ 7.2 เปรียบเทียบรังสีในช่วงความยาวคลื่นต่าง ๆ จากผลการทดลองกับทฤษฎีของเรลีย์กับจิ้นส์

จากรูปจะเห็นได้ว่ารังสีส่วนใหญ่อยู่ในช่วงของความถี่สูง (ความยาวคลื่นสั้น) นั่นคือจะให้รังสีอุลตราไวโอเล็ตเป็นส่วนใหญ่ซึ่งไม่ตรงกับผลการทดลอง วิธีการคำนวณความเข้มของพลังงาน (energy density) ของตัวสั่นสะเทือนของวัตถุดำ ก็คือ

$$u = \bar{E} \cdot N_{\nu} \quad \dots (7.33)$$

เมื่อ u = ความเข้มของพลังงาน \bar{E} = พลังงานเฉลี่ย และ N_{ν} = จำนวนตัวที่สั่นสะเทือนที่มีความถี่ ν

$$\text{โดยที่} \quad N_{\nu} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \quad \dots (7.34)$$

เมื่อ c เป็นความเร็วของแสง

ทั้งเรลีย์และจิ้นส์ถือว่า คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าทางกลศาสตร์คลาสสิกมีพลังงาน = kT เมื่อ k เป็นค่าคงที่โบลต์ซมันน์ (Boltzmann constant) และ T เป็นอุณหภูมิสัมบูรณ์

$$\text{เพราะฉะนั้น } \bar{E} = kT \quad \dots\dots(7.35)$$

แทนค่า N_ν จากสมการ (7.34) กับ \bar{E} จากสมการ (7.35) ลงในสมการ (7.33) จะได้

$$u = \frac{8\pi\nu^2 kT}{c^3} \quad \dots\dots(7.36)$$

สมการ (7.36) เรียกว่า สมการของเรลีย์-จิ้นส์ อาจเปลี่ยน $\nu = \frac{c}{\lambda}$ แล้วเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง u กับ λ ตามรูปที่ 7.2 พิจารณาตามรูปแล้วจะพบว่าผลที่ได้จากทฤษฎีจะตรงกับผลการทดลองในช่วงความถี่ต่ำ ๆ แต่พอความถี่สูง ๆ คือช่วงความยาวคลื่นสั้น ๆ ค่าที่คำนวณได้จากทฤษฎีจะมีค่าเข้าใกล้อนันต์ แต่ค่าจากการทดลองกลับลดลงอีกเมื่อความถี่สูง ๆ คือจะมีความเข้มสูงสุดที่ความถี่ค่าหนึ่งหลังจากนั้นจะลดลงแสดงว่าทฤษฎีของเรลีย์-จิ้นส์ ใช้ได้ดีเฉพาะย่านความถี่ต่ำ นับเป็นความล้มเหลวของกลศาสตร์คลาสสิกในการที่จะอธิบายปรากฏการณ์นี้

ปัญหานี้แก้ได้โดย แมกซ์ พลังค์ (Max Planck) ในปี ค.ศ. 1900 เขาเลิกล้มความคิดของกลศาสตร์คลาสสิกที่ถือว่า พลังงานของตัวสั่นสะเทือน (oscillator) จะเป็นค่าใด ๆ ก็ได้ที่ต่อเนื่องกัน แต่เขาเสนอใหม่ว่า พลังงานที่ออกมาจากตัวสั่นสะเทือนจะมีค่าเป็นช่วง ๆ หรือเป็นก้อนเรียกว่า “ควอนตัม” แต่ควอนตัมมีพลังงานขึ้นกับค่าความถี่ นั่นคือ 1 ควอนตัมมีค่าเท่ากับค่าคงที่ตัวหนึ่งคูณกับความถี่ ($h\nu$) ค่าคงที่นี้เรียกว่า ค่าคงที่ของพลังค์ (h) = 6.6262×10^{-34} J.S ตัวสั่นแต่ละตัวจะมีพลังงานไม่ต่อเนื่องแต่จะมีออกมาเป็นช่วง ๆ เป็นค่าพหุคูณของ $h\nu$ คือ

$$E = 0, h\nu, 2 h\nu, 3 h\nu, \dots n h\nu$$

n มีค่าตั้งแต่ 0 - n และต้องเป็นเลขลงตัว เรียกว่าจำนวนควอนตัม (quantum number)

จากทฤษฎีของพลังค์จะได้พลังงานเฉลี่ยเป็น

$$\bar{E} = h\nu [e^{h\nu/kT} - 1]^{-1} \quad \dots\dots(7.37)$$

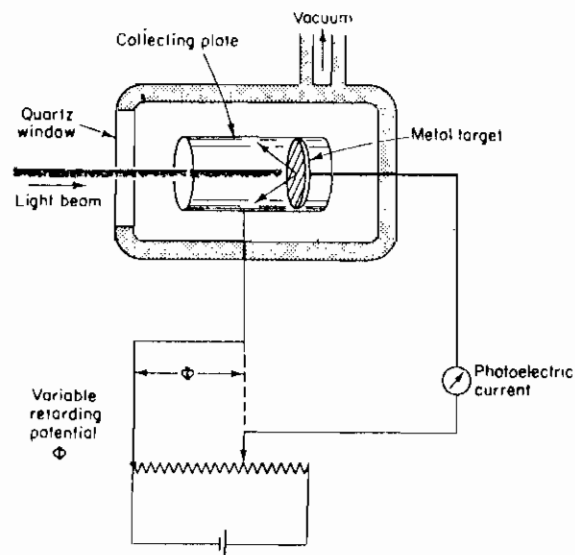
นำ \bar{E} ที่ได้ใหม่นี้ไปแทนค่าในสมการ (7.33) จะได้

$$u = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{[e^{h\nu/kT} - 1]} \quad \dots\dots(7.38)$$

สมการนี้คำนวณออกมาให้ผลตรงกับ การทดลอง จึงนับเป็นจุดเริ่มของทฤษฎีควอนตัมที่ทำให้เข้าใจถึงพลังงานแบบเป็นช่วง ๆ ซึ่งต่อมาไอน์สไตน์ก็พบว่าแสงก็มีลักษณะเป็นควอนตัมเช่นกัน ไม่เฉพาะแค่ตัวสั้นสะเทือนอย่างเดียว

7.2.2) ปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริก (The photoelectric effect)

ในปี 1887 ไฮน์ริช เฮอร์ทซ์ (Heinrich Hertz) ได้สังเกตเห็นว่าอิเล็กตรอนจะถูกปล่อยออกมาจากผิวโลหะได้เมื่อมีแสงตกกระทบและมีความยาวคลื่นที่เหมาะสมเรียกว่า ปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริก การที่อิเล็กตรอนถูกปล่อยออกมาจะขึ้นกับความถี่ ไม่ขึ้นกับความเข้ม เนื่องจากเวลาให้รังสีอุลตราไวโอเลตความเข้มมากน้อยแค่ไหนอิเล็กตรอนก็ถูกปล่อยออกมาได้ แต่ถ้าใช้รังสีอินฟราเรดจะไม่ได้ผลเลย แม้จะให้ความเข้มสูง ๆ ก็ตาม (ยกเว้น โลหะอัลคาไล เช่น K, Cs มีพลังงานไอออไนเซชันต่ำ) เครื่องมือในการศึกษาปรากฏการณ์นี้แสดงไว้ในรูปที่ 7.3



รูปที่ 7.3 เครื่องมือสำหรับการศึกษาปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริก

ในรูปจะพิจารณาเห็นว่า เมื่อลำแสง (light beam) ตกกระทบแผ่นโลหะ (metal target) ซึ่งเป็นขั้วบวกจะมีอิเล็กตรอนหลุดจากผิวโลหะมาตกกระทบกับขั้วลบ (collecting plate) ซึ่งต่อกับขั้วลบ ทำให้เกิดกระแสไหล เรียกว่า กระแสโฟโตอิเล็กทริก (photoelectric current) จากการทดลองพบว่า การที่อิเล็กตรอนจะถูกปล่อยออกมาได้ต่อเมื่อแสงที่ตกกระทบมีความถี่ค่าหนึ่ง เรียกว่า ความถี่ขีดเริ่ม (threshold frequency, ν_0) ซึ่งส่วนใหญ่จะอยู่ในช่วงอุลตราไวโอเลต

เลนาร์ด (Lenard) ได้ศึกษาปัญหานี้เพิ่มเติมและสรุปว่า

- 1) พลังงานของแต่ละอิเล็กตรอนที่หลุดจากผิวโลหะไม่ขึ้นกับความเข้มของแสง
- 2) การเพิ่มความเข้มของแสง จะทำให้จำนวนอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาเพิ่มขึ้นเท่านั้น
- 3) พลังงานของอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาขึ้นกับความถี่เท่านั้น

ตามทฤษฎีของกลศาสตร์คลาสสิก พลังงานของแสงที่ตกกระทบกับแผ่นโลหะจะขึ้นกับความถี่และความเข้ม เพราะฉะนั้นถ้าแสงที่มีความถี่ต่ำแต่มีความเข้มสูงมาก น่าจะทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกมาจากผิวโลหะได้ หรือว่าถ้าแสงที่มีความถี่สูงแต่ความเข้มต่ำมากก็ไม่น่าจะมีพลังงานเพียงพอที่จะทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกมาจากผิวโลหะได้ นั่นคือ ทฤษฎีของกลศาสตร์คลาสสิกไม่สามารถอธิบายปรากฏการณ์นี้ได้เช่นกัน

ในปี 1905 ไอน์สไตน์ (Einstein) ได้เสนอทฤษฎีที่สามารถอธิบายปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริกนี้ได้และจากผลอันนี้ทำให้เขาได้รับรางวัลโนเบลในปี 1921 ไอน์สไตน์ได้นำเอาความคิดที่มักซ์ พลังค์ เสนอไว้ก่อนหน้านี้ ที่บอกว่าพลังงานการแผ่รังสีที่ถูกส่งออกมาจะมีค่าไม่ต่อเนื่อง แต่จะเป็นกลุ่ม ๆ ที่เรียกว่า ควอนตัม แต่พลังค์ไม่ได้คิดว่ามันแผ่ต่อเนื่องไปเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ในอวกาศ ดังนั้นไอน์สไตน์จึงได้เสนอว่า แสงที่มีความถี่ค่าหนึ่งจะมีกลุ่มของพลังงานเป็นกลุ่ม ๆ เรียกว่า โฟตอน (photon) แต่ละกลุ่มเคลื่อนที่ด้วยความเร็วของแสง (c) 1 โฟตอนจะมีพลังงาน $h\nu$ และแผ่ไปในอวกาศได้ เมื่อมันตกกระทบผิวโลหะก็เปลี่ยนเป็นพลังงานของอิเล็กตรอน ทำให้อิเล็กตรอนสามารถถูกปล่อยออกมาจากผิวโลหะได้

$$\text{เพราะฉะนั้น พลังงานของโฟตอน} = E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \dots (7.39)$$

เนื่องจากความถี่ (ν) ที่ทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกมาต้องมีค่ามากกว่า ν_0 และการที่อิเล็กตรอนจะหลุดได้ต้องได้รับพลังงานต่ำสุดค่าหนึ่ง (work function, W) ซึ่งขึ้นกับชนิดของโลหะ พลังงานของแสงที่ทำให้อิเล็กตรอนหลุดจะต้องมีค่ามากกว่าหรืออย่างน้อยเท่ากับ W ถ้ามากกว่า W อิเล็กตรอนที่หลุดออกมาจะมีพลังงานจลน์ ($\frac{1}{2} m v^2$) เพราะฉะนั้น

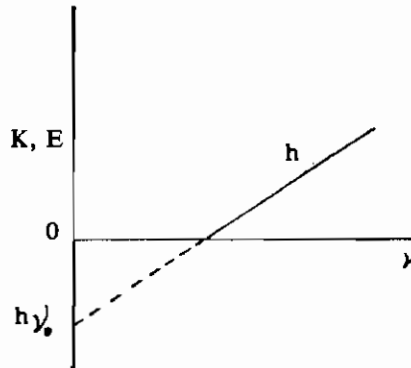
$$h\nu = W + \frac{1}{2} m v^2 \dots (7.40)$$

$W =$ พลังงานน้อยที่สุดที่ทำให้อิเล็กตรอนหลุด $= h\nu_0$ นั่นคือ

$$h\nu = h\nu_0 + \frac{1}{2} m v^2$$

$$\frac{1}{2} m v^2 = h\nu - h\nu_0 \dots (7.41)$$

ค่า $h\nu_0$ จะคงที่สำหรับโลหะชนิดหนึ่ง ๆ ดังนั้น พลังงานจลน์จะขึ้นกับความถี่ ν เพียงอย่างเดียว ถ้าเขียนกราฟระหว่างพลังงานจลน์กับความถี่ จะได้ความชันเป็นค่า h และจุดตัดแกนตั้งเป็นค่า $h\nu_0$ ตามรูปที่ 7.4



รูปที่ 7.4 ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานจลน์กับความถี่ของแสงที่ตกกระทบผิวโลหะ

ความเข้มของแสงจะเป็นปฏิภาคโดยตรงกับจำนวนควอนตัมหรือโฟตอน ถ้าแสงมีความเข้มสูงก็มีจำนวนควอนตัมมากทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกมามีจำนวนมาก แต่จะไม่มีผลต่อพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนที่หลุดออกมา นอกจากแสงจะมีความถี่เปลี่ยนไป

การใช้ทฤษฎีควอนตัมอธิบายปรากฏการณ์ทั้ง 2 อย่างได้ผลดี แสดงว่าแสงมีสมบัติเป็นอนุภาคได้หรือแสงประกอบด้วยอนุภาคโฟตอนเป็นจริง การทดลองที่สนับสนุนเรื่องนี้อย่างเด่นชัด คือ ปรากฏการณ์คอมป์ตัน (The Compton effect) คอมป์ตันเป็นนักวิทยาศาสตร์ชาวอเมริกัน ได้รับรางวัลโนเบลจากผลงานชิ้นนี้ของเขาในปี 1927 ผลการทดลองของเขาแสดงให้เห็นว่าคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ามีสมบัติเป็นอนุภาคได้สมบูรณ์ เพราะไม่เพียงแต่โฟตอนจะมีพลังงานที่แน่นอนคือ $h\nu$ เท่านั้น แต่มันยังมีโมเมนตัมที่แน่นอนเหมือนอนุภาคที่มีมวลทุกประการและมีค่าเท่ากับ $\frac{h\nu}{c}$ โมเมนตัมของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าความถี่ค่าหนึ่งจะมีค่าเป็นพหุคูณของจำนวนเต็มของโมเมนตัมของโฟตอนเดี่ยว ๆ นั่นคือหมายความว่าทั้งพลังงานและโมเมนตัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าจะถูกควอนไทซ์นั่นเอง

ก่อนจะกล่าวถึงอะตอมมิกลสเปกตรัมที่แสดงให้เห็นความล้มเหลวของกลศาสตร์คลาสสิกในการอธิบายปรากฏการณ์ของอนุภาคที่มีขนาดเล็ก จะกล่าวถึงทฤษฎีอะตอมในตอนต้น ๆ ก่อนเพื่อลำดับความคิดเกี่ยวกับโครงสร้างอะตอมในตอนแรก ๆ จนกระทั่งมีการนำทฤษฎีควอนตัมมาใช้อธิบายในตอนต่อมา

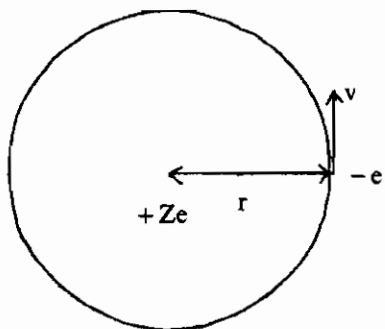
7.3) ทฤษฎีอะตอมยุคแรก (Early Atomic Theory)

ก่อนคริสตศตวรรษที่ 19 นักวิทยาศาสตร์มีความคิดว่าสสารทั้งหลายจะประกอบไปด้วยอะตอมแต่ยังไม่ทราบรายละเอียดของอะตอมมากนัก ในปี 1897 เซอร์เจ เจ ทัมพ์สัน (Sir J.J. Thomson) ได้ค้นพบอิเล็กตรอนและพยายามจะวัดประจุของอิเล็กตรอน แต่ก็วัดได้เพียงค่าประจุต่อมวลเท่านั้น (e/m) เขาได้เสนอแบบจำลองของอะตอมว่าอะตอมเป็นทรงกลมซึ่งมีประจุบวกและประจุลบบรรจุอยู่ปริมาณเท่ากันและปนเปกันไปทั่วทั้งก้อน และในปี 1909 อาร์ เอ มิลลิแกน (R. A. Millikan) ประสบความสำเร็จในการหาประจุของอิเล็กตรอน พบว่ามีค่าประจุเป็น 1.60×10^{-19} คูโลมบ์ หรือ 4.803×10^{-10} esu. (ค่าที่แท้จริง ปัจจุบัน $e = 1.6022 \times 10^{-19}$ คูโลมบ์ หรือ 4.8033×10^{-10} esu) อย่างไรก็ตามแบบจำลองของอะตอมของทัมพ์สันก็ไม่ได้รับการพิสูจน์มาเป็นเวลา 13 ปีเต็ม จนกระทั่งมีการทดลองที่นำไปสู่การล้มเลิกแบบจำลองอะตอมของทัมพ์สัน

7.3.1) การทดลองของรัทเธอร์ฟอร์ด (Rutherford's experiment)

ในปี 1911 เออร์เนสต์ รัทเธอร์ฟอร์ด (Ernest Rutherford) ได้ทำการทดลองยิงอนุภาคแอลฟาซึ่งมีประจุไฟฟ้าบวก จริง ๆ แล้วก็คือ นิวเคลียสของฮีเลียมนั่นเอง ยิ่งไปยังแผ่นทองคำเปลว พบว่าอนุภาคแอลฟาส่วนใหญ่วิ่งผ่านแผ่นโลหะออกไปตรง ๆ บางส่วนหักเหไปบ้าง และบางส่วนซึ่งน้อยมากสะท้อนกลับทิศทางเดิม แสดงว่ามวลส่วนใหญ่ของอะตอมอยู่รวมกันในปริมาตรเล็ก ๆ อยู่ในใจกลางอะตอมเป็นประจุไฟฟ้าบวก เรียกว่า นิวเคลียส ส่วนอิเล็กตรอนจะอยู่รอบ ๆ มีระยะห่างออกไปจากนิวเคลียส นั่นคือภายในอะตอมจะมีที่ว่างมาก ทำให้อนุภาคแอลฟาวิ่งผ่านไปได้เป็นส่วนใหญ่ อนุภาคแอลฟาบางส่วนที่วิ่งเข้าใกล้นิวเคลียสจะเกิดการหักเหไปจากทิศทางเดิม และบางส่วนที่น้อยมากวิ่งชนนิวเคลียสทำให้เกิดการสะท้อนกลับในทิศทางเดิม ซึ่งการทดลองนี้ทำให้แบบจำลองอะตอมของทัมพ์สันไม่เป็นจริง

จากเหตุผลของรัทเธอร์ฟอร์ด การที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่อยู่รอบ ๆ นิวเคลียสได้จะต้องมีแรงดึงระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียส เรียกว่า แรงคูลอมบิก (Coulombic force) เท่ากับแรงหนีศูนย์กลาง (centrifugal force) ของการเคลื่อนที่รอบวง



ถ้าประจุของนิวเคลียสเป็น $+Ze$ ประจุของอิเล็กตรอนเป็น $-e$ และมีระยะห่างกันเท่ากับ r ตามรูปที่ 7.5 v เป็นความเร็วเชิงมุม (angular velocity)

รูปที่ 7.5 แสดงแรงกระทำระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียสในอะตอม

$$\text{พลังงานศักย์ของการดึงดูด} = P = \frac{(+Ze)(-e)}{r} = -\frac{Ze^2}{r}$$

$$\text{เพราะฉะนั้นแรงของการดึง} = -\frac{dp}{dr} = -\frac{Ze^2}{r^2} \quad \dots (7.42)$$

$$\begin{aligned} \text{แรงหนีศูนย์กลาง} &= \frac{mv^2}{r} = \text{แรงของการดึงในทิศทางตรงข้าม} \\ &= +\frac{Ze^2}{r^2} \quad \dots (7.43) \end{aligned}$$

พลังงานรวมของอิเล็กตรอน = พลังงานจลน์ + พลังงานศักย์

$$\text{เพราะฉะนั้น} \quad E = \frac{1}{2} mv^2 + \left(-\frac{Ze^2}{r}\right) \quad \dots (7.44)$$

$$\text{จากสมการ (7.43)} \quad mv^2 = \frac{Ze^2}{r} \quad \text{แทนลงในสมการ (7.44)}$$

$$\text{เพราะฉะนั้น} \quad E = \frac{Ze^2}{2r} - \frac{Ze^2}{r} = -\frac{Ze^2}{2r} \quad \dots (7.45)$$

การที่พลังงานรวมของอิเล็กตรอนมีค่าเป็นลบ แสดงว่าพลังงานศักย์มากกว่าพลังงานจลน์ ทำให้อิเล็กตรอนถูกยึดอยู่ในอะตอมในลักษณะที่เรียกว่า bound particle พลังงานรวมเท่ากับ $\frac{1}{2}$ ของพลังงานศักย์และเท่ากับพลังงานจลน์ที่มีค่าลบนั้นเอง อย่างไรก็ตามการที่อิเล็กตรอนจะวิ่งอยู่ในวงโคจรที่เสถียรจะต้องถูกเร่งตามทฤษฎีกลศาสตร์คลาสสิก ในขณะที่เดียวกันอิเล็กตรอนหรือประจุ

ที่ถูกรังสีจะสูญเสียพลังงานไปเรื่อย ๆ เพราะต้องคายรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าออกมาเมื่อมีความเร่ง เพราะฉะนั้นการที่มันสูญเสียพลังงานความเร่งจะลดลงเรื่อย ๆ จนในที่สุดมันจะวิ่งเข้าชนนิวเคลียส ซึ่งขัดแย้งกับความเป็นจริงเพราะว่าอะตอมจะเสถียรตลอดเวลา นอกจากขณะเข้าทำปฏิกิริยาเท่านั้น การใช้ทฤษฎีกลศาสตร์คลาสสิกมาอธิบายปรากฏการณ์กับอะตอมจึงล้มเหลว เนื่องจากความเข้าใจว่าพลังงานที่อิเล็กตรอนคายออกมามีค่าต่อเนื่องตามทฤษฎีกลศาสตร์คลาสสิก ในขณะที่จริง ๆ แล้วอิเล็กตรอนจะคายพลังงานออกมาเป็นช่วง ๆ ซึ่งจะพบปรากฏการณ์นี้ในอะตอมมิกลสเปกตรัม และนิล บอร์ (Niel Bohr) ได้ใช้ทฤษฎีควอนตัมมาอธิบายได้ ซึ่งจะได้กล่าวต่อไป

7.3.2) อะตอมมิกล สเปกตรัม (Atomic spectra)

เมื่ออะตอมถูกกระตุ้นมันจะแผ่รังสีออกมา การแผ่รังสีที่เกิดขึ้นจะมีสเปกตรัมที่ประกอบด้วยความยาวคลื่นเป็นบางค่าที่แน่นอน อะตอมของธาตุแต่ละชนิดจะมีเส้นสเปกตรัมพิเศษเฉพาะตัว ซึ่งผลอันนี้ทำให้สามารถวิเคราะห์องค์ประกอบของสารที่ไม่ทราบได้ ซึ่งเป็นหลักการของวิชาสเปกโตรสโคปีนั่นเอง .

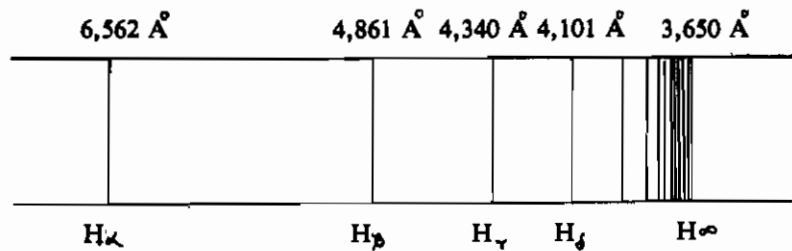
การศึกษาสเปกตรัมของอะตอมเริ่มตั้งแต่ปี ค.ศ. 1861 โดย เคอร์ ชอฟฟ์ (Kirchoff) และบุนเซน (Bunsen) เขาศึกษาสเปกตรัมของพวกโลหะแอลคาไล และในปี 1885 บาลเมอร์ - (Balmer) ชาวสวิสได้พบสเปกตรัมของอะตอมไฮโดรเจนเรียงกันเข้าสู่ขีดจำกัดอย่างมีระเบียบ และหาความยาวคลื่นได้อยู่ในช่วงของวิสิเบิลกับอัลตราไวโอเลตย่านใกล้ ปัจจุบันเรียกตามชื่อของเขา คือ อนุกรมบาลเมอร์ (Balmer series) ดูรูปที่ 7.6 หลังจากบาลเมอร์พบสูตรการคำนวณเส้นสเปกตรัมแล้วริดเบิร์ก (Rydberg) ชาวสวีเดนพยายามศึกษาสูตรให้ใช้ได้ทุกอะตอม เมื่อนำมาเปรียบเทียบกัน จะได้สมการทางคณิตศาสตร์เป็น

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad \dots (7.46)$$

n = เลขลงตัว ตั้งแต่ 3, 4, 5,..... ∞

R_H = ค่าคงที่ของริดเบิร์ก (Rydberg constant)

กรณีของไฮโดรเจน $R_H = 109,677.60 \text{ cm}^{-1}$



รูปที่ 7.6 แสดงเส้นสเปกตรัมในอนุกรมบาลเมอร์ของอะตอมไฮโดรเจน

อนุกรมบาลเมอร์นั้น ประกอบด้วยความยาวคลื่นในส่วนที่มองเห็นด้วยตา ถ้าศึกษาอะตอมของไฮโดรเจนในช่วงความยาวคลื่นที่กว้างขวางกว่านี้จะพบอนุกรมอื่น ๆ อีก คือ อนุกรมไลแมน (Lyman series) คำนวณได้จากสมการ

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{1} - \frac{1}{n^2} \right) \quad \dots (7.47)$$

เมื่อ $n = 2, 3, 4, \dots$

อนุกรมไลแมนนี้อยู่ในช่วงอุลตราไวโอเล็ต ยังมีอนุกรมปาเชน (Paschen series) อนุกรมแบร์กเกทท์ (Brackett series) อนุกรมพฟุนด์ (Pfund series) อยู่ในช่วงอินฟราเรด จึงมีการปรับปรุงสมการ (7.46) ให้ใช้ได้ทุกอนุกรม คือ

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad \dots (7.48)$$

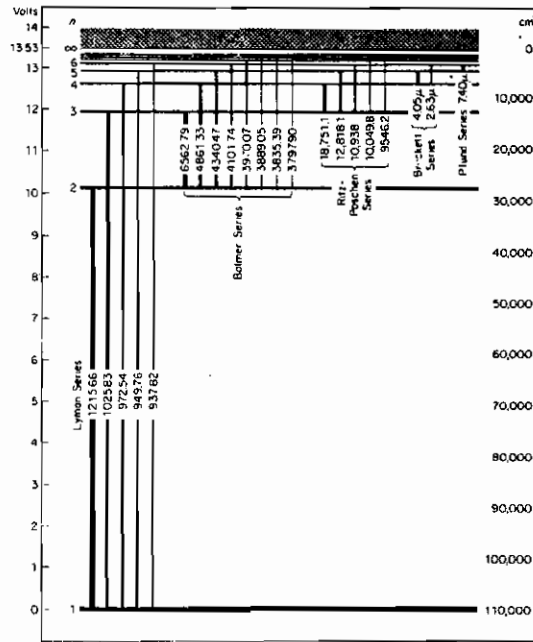
เมื่อ $n_f = 1, 2, 3, \dots$

$$n_i = (n_f + 1), (n_f + 2), (n_f + 3), \dots \infty$$

ถ้าเป็นอนุกรมไลแมน $n_f = 1$ อนุกรมบาลเมอร์ $n_f = 2$ อนุกรมปาเชน $n_f = 3$ อนุกรมแบร์กเกทท์ $n_f = 4$ อนุกรมพฟุนด์ $n_f = 5$

การที่เส้นสเปกตรัมมีความคม (sharpness) ชัดเจน ทำให้การคำนวณหาค่า R_H ได้ถูกต้องแม่นยำ แสดงว่าอะตอมจะดูดหรือคายพลังงานด้วยความถี่ที่แน่นอนค่าหนึ่งไม่ใช่ค่าต่อเนื่องกันเป็นแถบ ๆ เพราะฉะนั้นทำให้แบบจำลองอะตอมของรัทเทอร์ฟอร์ดซึ่งต้องใช้กลศาสตร์คลาสสิกอธิบาย

บาย นำมาอธิบายปรากฏการณ์นี้ไม่ได้ และไม่มีใครเข้าใจว่าทำไมจึงเกิดอะตอมมีสเปกตรัมในลักษณะเช่นนี้ได้ เป็นเวลาเกือบ 30 ปีต่อมา นีลส์ บอร์ จึงสามารถให้ความกระจ่างได้



รูปที่ 7.7 แสดงสเปกตรัมของอะตอมไฮโดรเจนในอนุกรมต่าง ๆ (ความยาวคลื่น หน่วย Å)

7.4) ทฤษฎีของอะตอมไฮโดรเจนของบอร์ (The Bohr Theory of the Hydrogen Atom)

ความพยายามที่จะใช้กลศาสตร์คลาสสิกมาอธิบายโครงสร้างอะตอมประสบความสำเร็จเพียงเล็กน้อย เนื่องจากอะตอมมีขนาดเล็กมาก ในปี 1913 นีลส์ บอร์ (Niel Bohr) ชาวเดนมาร์กได้นำความคิดเกี่ยวกับควอนตัมมาใช้ โดยเขายอมรับแบบจำลองอะตอมของรัทเทอร์ฟอร์ดที่ว่าอะตอมประกอบด้วยนิวเคลียสอยู่ในศูนย์กลางและมีอิเล็กตรอนวิ่งอยู่ข้างนอกกรอบ ๆ นิวเคลียส แต่เขาเสนอว่าทฤษฎีแม่เหล็กไฟฟ้าคลาสสิกมาประยุกต์ใช้กับอิเล็กตรอนที่โคจรรอบนิวเคลียสไม่ได้ โดยเขาเสนอใหม่ว่า

ก) พลังงานของอิเล็กตรอนจะคงที่ขณะที่อยู่ในวงโคจร (orbit) และจะอยู่ในวงโคจรนั้น จนกว่าจะมีการดูดกลืน (absorbed) หรือคายพลังงาน

ข) อิเล็กตรอนจะมีการเปลี่ยนแปลง (transition) ระดับพลังงานระหว่างสองระดับพลังงาน คือ E_i และ E_f เมื่อมีการดูดกลืนหรือคายพลังงานออกมา 1 โฟตอน เพราะฉะนั้น

$$\Delta E = E_i - E_f = h\nu \quad \dots (7.49)$$

ถ้าเป็นการคายพลังงาน \checkmark = ความถี่ของเส้นสเปกตรัมที่สังเกตเห็น

ถ้าเป็นการดูดกลืนพลังงาน \checkmark = ความถี่ของโฟตอนที่ถูกดูดกลืน

ค) ในวงโคจรหนึ่ง ๆ อิเล็กตรอนจะมีโมเมนตัมเชิงมุมเป็นเลขลงตัวคูณกับ $\frac{h}{2\pi}$ เพราะฉะนั้น

$$L = mvr = \frac{nh}{2\pi} \quad \dots (7.50)$$

เมื่อ $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$

กลับไปพิจารณาสมการ (7.45) อีกครั้ง

$$\text{พลังงานรวมของอิเล็กตรอน} = E = -\frac{1}{2} m v^2 = -\frac{Z e^2}{2r}$$

กรณีนี้เป็นอะตอมไฮโดรเจน $Z = 1$ เพราะฉะนั้นจะได้

$$v^2 = \frac{e^2}{mr} \quad \dots (7.51)$$

จากสมการ (7.50) จะได้

$$m = \frac{nh}{2\pi vr} \quad \dots (7.52)$$

และ $r = \frac{nh}{2\pi mv} \quad \dots (7.53)$

แทนค่า m ในสมการ (7.51)

$$v = \frac{2\pi e^2}{nh} \quad \dots (7.54)$$

จาก $E = -\frac{1}{2} m v^2$ แทนค่า v เข้าไปจะได้

$$E = -\frac{2\pi^2 m e^4}{n^2 h^2} \quad \dots (7.55)$$

แทนค่า v จากสมการ (7.54) ลงในสมการ (7.53) จะได้

$$r = \frac{n^2 h^2}{4 \pi^2 m e^2} \quad \dots\dots (7.56)$$

$n = 1, 2, 3, \dots\dots$ เรียกว่าจำนวนควอนตัมสำคัญ (principle quantum number)

สมการ (7.55) และ (7.56) สำคัญมาก จะบอกให้รู้ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนและรัศมีของวงโคจรของมัน อาจเขียนให้อยู่ในรูปง่าย ๆ ได้คือ

$$E_n = E_1 \left(\frac{1}{n^2} \right) \quad \dots\dots (7.57)$$

เมื่อ $E_1 = - \frac{2 \pi^2 m e^4}{h^2}$

และ $r = a_0 n^2 \quad \dots\dots (7.58)$

เมื่อ $a_0 = \frac{h^2}{4 \pi^2 m e^2}$

กรณีที่ $n = 1$ จะเป็นวงโคจรเล็กที่สุดของระดับพลังงานต่ำที่สุด a_0 จะมีค่าเท่ากับ r เป็นค่ารัศมีของวงโคจรที่หนึ่งของอะตอมไฮโดรเจน

$$a_0 = \frac{h^2}{4 \pi^2 m e^2} = 0.529167 \text{ \AA}$$

ที่ระดับพลังงานต่ำสุด E_1 เรียกว่า สถานะพื้น (ground state) ของอะตอมและระดับสูงขึ้นไปเป็น E_2, E_3, E_4, \dots เรียกว่า สถานะกระตุ้น (excited state)

การที่ระดับพลังงานมีค่าแน่นอนและต่าง ๆ กัน แสดงให้เห็นความสัมพันธ์ของเส้นสเปกตรัม เมื่ออิเล็กตรอนในสถานะกระตุ้นย้ายไปอยู่ในสถานะที่ต่ำกว่า จะคายระดับพลังงานออกมาเป็นพลังงานของโฟตอน ถ้าจำนวนควอนตัมของสถานะแรกซึ่งอยู่ในระดับพลังงานที่สูงกว่าเป็น n_i และจำนวนควอนตัมของสถานะหลังมีระดับพลังงานต่ำกว่าเป็น n_f พลังงานที่คายออกมาจะเป็น

$$\Delta E = E_i - E_f = h \nu$$

$$\text{เมื่อ } \nu = \frac{c}{\lambda} = c\bar{\nu} \quad (\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda})$$

$$\text{เพราะฉะนั้น } \bar{\nu} \text{ หรือ } \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{h\nu}{hc} = \frac{\Delta E}{hc} \quad \dots\dots(7.59)$$

$$\text{จากสมการ (7.55)} \quad E_i = -\frac{2\pi^2 m e^4}{n_i^2 h^2}$$

$$E_f = -\frac{2\pi^2 m e^4}{n_f^2 h^2}$$

$$\begin{aligned} \text{เพราะฉะนั้น } \Delta E &= E_i - E_f = \frac{-2\pi^2 m e^4}{n_i^2 h^2} + \frac{2\pi^2 m e^4}{n_f^2 h^2} \\ &= \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad \dots(7.60) \end{aligned}$$

แทนค่า ΔE จากสมการ (7.60) ลงในสมการ (7.59) เพราะฉะนั้น

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3 c} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad \dots\dots(7.61)$$

เปรียบเทียบสมการ (7.61) กับสมการ (7.48)

$$R_H = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3 c} = 109,737 \text{ cm}^{-1} \quad \dots\dots(7.62)$$

ค่าที่ริดเบิร์กทดลองได้ $109,677.60 \text{ cm}^{-1}$ จะเห็นว่าใกล้เคียงกัน ได้มีการแก้ไขค่า m ให้ถูกต้องยิ่งขึ้น โดยที่แม้ว่าอิเล็กตรอนจะเล็กกว่าโปรตอนมากมายก็ตาม แต่จะต้องคิดว่าโปรตอนก็จะต้องเคลื่อนที่ภายใต้อิทธิพลของอิเล็กตรอนเช่นกัน เพราะฉะนั้นมันจะเป็นศูนย์กลางของกันและกัน ต้องคิด m เป็นมวลลด (reduced mass, μ)

$$\mu = \frac{m_e m_p}{(m_e + m_p)} \quad \dots\dots(7.63)$$

m_e = มวลของอิเล็กตรอน

m_p = มวลของโปรตอน

$$\text{เมื่อแทนค่า } \mu \text{ เป็น } m \text{ ในสมการ (7.62) จะได้ } R_H = \frac{2\pi^2 \mu e^4}{h^3 c} = 109677 \text{ cm}^{-1}$$

ตรงกันกับการทดลอง เพราะฉะนั้นทฤษฎีของอะตอมไฮโดรเจนของบอร์สอดคล้องกับผลการทดลองทั้งคุณภาพและปริมาณ สามารถอธิบายปรากฏการณ์อะตอมมิกลสเปกตรัมของอะตอมไฮโดรเจนได้อย่างดี

ทฤษฎีของบอร์ในการอธิบายสเปกตรัมของไฮโดรเจนได้ใช้รากฐานของอะตอมกึ่งคลาสสิกกึ่งควอนตัมประสบความสำเร็จในการอธิบายอะตอมไฮโดรเจนซึ่งมีอิเล็กตรอนเพียงตัวเดียว เมื่อนำไปใช้กับอะตอมที่มีอิเล็กตรอนเกิน 1 ตัวทฤษฎีของบอร์ก็ไม่สามารถนำไปใช้ได้ งานของพลังค์ งานของไอน์สไตน์และทฤษฎีของบอร์ จึงถือรวมกันว่าเป็น **ทฤษฎีควอนตัมเก่า** (the old quantum theory) เนื่องจากยังไม่ประสบความสำเร็จเท่าที่ควรในการอธิบายอะตอมที่มีอิเล็กตรอนหลายตัว แม้ว่า ซอมเมอร์เฟลด์ (Sommerfeld) จะได้พยายามปรับปรุงทฤษฎีของบอร์ให้ดีขึ้นจนสามารถอธิบายปรากฏการณ์ซีแมน (Zeeman effect) ซึ่งเป็นปรากฏการณ์จากการทดลองที่พบว่าอะตอมในสนามแม่เหล็กจะให้สเปกตรัมที่ยุ่งยากซับซ้อนกว่า เมื่อไม่มีสนามแม่เหล็กได้แล้วก็ตาม ซึ่งแต่เดิมทฤษฎีของบอร์อธิบายไม่ได้ ซอมเมอร์เฟลด์ได้ตั้งสมมติฐานเพิ่มเติมว่า อิเล็กตรอนนอกจากจะมีวงโคจรเป็นรูปร่างกลมแล้ว ยังสามารถมีวงโคจรเป็นรูปร่างรีได้อีกด้วย ซึ่งทำให้อธิบายปรากฏการณ์ซีแมนได้ แต่ยังไม่สามารถอธิบายอะตอมที่มีอิเล็กตรอนหลาย ๆ ตัวได้อยู่นั่นเอง ดังนั้นการใช้กลศาสตร์คลาสสิกอธิบายร่วมกับทฤษฎีควอนตัมจึงใช้ไม่ได้ หมายความว่า จะคิดว่าอิเล็กตรอนเป็นอนุภาคเล็ก ๆ ที่ประพฤติตัวเหมือนอนุภาคใหญ่ ๆ ในกลศาสตร์คลาสสิกจะให้อธิบายอะไรเพิ่มเติมไม่ได้ จึงได้มีการศึกษาต่อมาจนเกิดความคิดว่า ถ้าอิเล็กตรอนประพฤติตัวเป็นคลื่นบ้างจะเป็นอย่างไร จึงได้นำกลศาสตร์คลื่นมาอธิบายร่วมกับทฤษฎีควอนตัม ในที่สุดก็เกิดทฤษฎีใหม่ขึ้นมาเรียกกลศาสตร์ควอนตัม (quantum mechanics) และประสบความสำเร็จในที่สุด

แบบฝึกหัดบทที่ 7

- พิจารณาโปรเจกไทล์ที่มีอิทธิพลจากโลก ทิศทางในแนวตั้งเป็น y ทิศทางในแนวนอนเป็น x ก) จงเขียนฟังก์ชันลาแกรนจ์ L ของระบบนี้ และใช้สมการของลาแกรนจ์แสดงสมการดิฟเฟอเรนเชียล 2 สมการซึ่งอธิบายการเคลื่อนที่ของโปรเจกไทล์ ข) จงเขียนฟังก์ชันฮามิลโตเนียน H ของระบบนี้ และแสดงสมการการเคลื่อนที่ของฮามิลตัน
- ในตัวสั้นฮาร์โมนิก 2 จุด มวล m_1 และ m_2 ที่ต่อกันด้วยลวดสปริง จงแก้สมการการเคลื่อนที่ของลาแกรนจ์สำหรับระบบนี้ และแสดงว่าความถี่ของการสั่นสะเทือนเป็น

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

- จากทฤษฎีของพลาซด์ ความยาวคลื่นของการคายสูงสุด (λ_{\max}) จากวัตถุคือ $\lambda_{\max} = hc/4.97 kT$ สมมติว่าดวงอาทิตย์เป็นวัตถุดำ จงคำนวณหาอุณหภูมิที่ความยาวคลื่นของการคายสูงสุดที่ 5000 \AA
- จงคำนวณหาพลังงานเฉลี่ยของตัวสั้นฮาร์โมนิก ซึ่งมีความถี่ 10^{13} s^{-1} ที่ $0, 10, 100, 1000$ และ 10000 K พร้อมทั้งหาค่า \bar{E}/kT ที่แต่ละอุณหภูมิด้วย และอธิบายผลที่ได้
- ความยาวคลื่นขีดเริ่ม (threshold frequency) ของการคายแสงของอิเล็กตรอนจากลิเทียม เท่ากับ $520 \text{ m}\mu$. จงหาความเร็วของอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาจากผลของการดูดกลืนโฟตอนที่มีความยาวคลื่น $300 \text{ m}\mu$.
- จงคำนวณพลังงานจลน์สูงสุดของอิเล็กตรอนที่หลุดจากผิวโปตัสเซียม เมื่อได้รับแสงที่มีความยาวคลื่น 3000 \AA โดยกำหนดฟังก์ชันงาน ($h\nu_0$) ของโปตัสเซียมเท่ากับ 2.0 eV .
- สเปกตรัมการคายของอะตอมไฮโดรเจน ถูกวิเคราะห์ระหว่าง 1000 \AA และ 4000 \AA เส้นอะไรบ้างที่จะพบในช่วงนี้
- จงคำนวณความถี่และความยาวคลื่นในหน่วย \AA สำหรับอนุกรมปาสเชน ของสเปกตรัมไฮโดรเจน ซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนแปลงจากระดับควอนตัมที่หกไประดับที่สาม
- จงคำนวณความยาวคลื่นของ 2 เส้นแรก และอนุกรมจำกัดในอนุกรมไลแมน สำหรับอะตอมไฮโดรเจน ($n_f = 1$)
- จงคำนวณพลังงานที่ต้องการ ในการเอาอิเล็กตรอนออกไปจากสถานะพื้นของอะตอมไฮโดรเจน (คือจาก $n = 1$ ไป $n = \infty$) พลังงานที่คำนวณได้นี้ เปรียบเทียบกับพลังงานศักย์ของการอ็อกซิไดซ์ที่สังเกตได้เป็นอย่างไร และโดยวิธีเดียวกัน หาพลังงานศักย์ของการอ็อกซิไดซ์

ของ Be^{3+} ตามทฤษฎีของบอร์ (พลังงานศักย์การไอออไนซ์ของ H, $I_1 = 13.595 \text{ eV}$. ของ Be^{3+} , $I_4 = 217.7 \text{ eV}$.)

11. จงคำนวณความยาวคลื่นในหน่วยไมโครเมตรของสเปกตรัม 3 เส้นแรกของอนุกรมปาสเชน สำหรับอะตอมไฮโดรเจน
 12. จงคำนวณความยาวคลื่นแสงที่คายออกมาเมื่ออิเล็กตรอน เปลี่ยนแปลงระดับพลังงานจาก $n = 100$ มาเป็น $n = 99$ ในอะตอมไฮโดรเจน
-