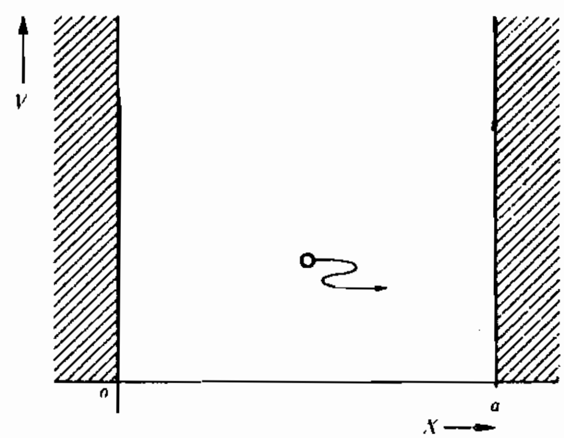
บทที่ 9
การประยุกต์ใช้กับระบบธรรมดา
(Application to Simple Systems)

9.1) อนุภาคในกล่อง (Particle in a box)

เป็นระบบง่ายที่สุดที่จะพิจารณาอนุภาคมวล m เคลื่อนที่ในกล่อง 1 มิติที่มีความยาว a และเพื่อให้แน่ใจว่าอนุภาคต้องอยู่ในกล่องเท่านั้น จะต้องกำหนดให้พลังงานศักย์ภายในกล่องทุก ๆ แห่งเป็นศูนย์และทุก ๆ แห่งนอกกล่องเป็นอนันต์ ตัวอย่างนี้จะแสดงให้เห็นถึงพลังงานที่ไม่ต่อเนื่องกันของอนุภาคเล็ก ๆ ที่จำกัดไว้ในบริเวณกล่อง สิ่งที่เราสนใจกรณีนี้คือพลังงานของอนุภาค ดังนั้นตัวดำเนินการที่จะใช้ต้องเป็นตัวดำเนินการฮามิลโตเนียน และจากสัจพจน์ที่ 3 และ 4 จะเห็นว่าถ้าต้องการให้พลังงานที่ได้จากการวัดของระบบที่เหมือนกันมีค่าเท่ากัน จะต้องอธิบายด้วยฟังก์ชั่นไอเกนแล้วจะได้ค่าไอเกนออกมาตามต้องการ นั่นก็คือต้องแก้สมการ $\hat{H}\Psi = \hat{E}\Psi$ หรือสมการโชร์ดิงเจอร์แบบไม่ขึ้นกับเวลานั่นเอง จากสมการ (8.24)

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-V)\Psi = 0 \qquad \ldots.(9.1)$$

พิจารณารูปที่ 9.1 แสดงให้เห็นอนุภาคที่เคลื่อนที่ภายในกล่อง 1 มิติ V = 0 ระหว่าง x = 0 และ x = a และ V = ∞ ทุก ๆ แห่งนอกกล่อง ดังนั้นอาจแยกเป็น 2 สมการ



รูปที่ 9.1 แสดงอนุภาคที่เคลื่อนที่ภายในกล่อง 1 มิติ

พิจารณาภายในกล่อง V = 0 เพราะฉะนั้นสมการ (9.1) จะได้เป็น

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{d^2\Psi}{dx^2} = E\Psi \qquad \ldots.(9.2)$$

ภายนอกกล่อง $$\frac{-h^2}{8\pi^2 m}\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \infty\Psi = E\Psi \qquad \ldots.(9.3)$$

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{d^2\Psi}{dx^2} = (E-\infty)\Psi = -\infty\Psi$$ (เพราะว่า E น้อยมากเมื่อเทียบกับ∞)

นั่นคือ $$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = \infty\Psi$$

และ $$\Psi = \frac{1}{\infty}\frac{d^2\Psi}{dx^2} = 0$$

สมการนี้ Ψ มีค่าได้เท่ากับศูนย์ค่าเดียว ดังนั้นเราจะไม่พบอนุภาคภายนอกกล่องเลย ตามสัจพจน์ที่ 1 กลับมาพิจารณาภายในกล่องจากสมการ (9.2) จัดใหม่จะได้

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{8\pi^2 mE}{h^2}\Psi \qquad \ldots..(9.4)$$

สมการนี้เป็นสมการดิฟเฟอเรนเชียลอันดับที่ 2 คำตอบจะประกอบด้วยตัวคงที่ 2 ตัว ให้เป็น A และ B คำตอบก็คือ

$$\Psi = A\sin\left(\frac{8\pi^2 mE}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}} x + B\cos\left(\frac{8\pi^2 mE}{h^2}\right) x \qquad \ldots.(9.5)$$

คำตอบนี้พิสูจน์ได้โดยแทนค่ากลับไปในสมการ (9.4) สำหรับค่าคงที่ A และ B นั้นหาได้โดยกำหนดขอบเขตเงื่อนไข (boundary condition) ว่าที่ผนังกล่องตรง x = 0 และ x = a นั้น Ψ จะเท่ากับ 0 เพราะฉะนั้นแทน x = 0 ในสมการ (9.5)

$$\Psi(0) = A.0 + B.1 = 0$$

เพราะฉะนั้น $$B = 0$$

ที่ $x = a$, $\Psi = 0$ แทนค่าในสมการ (9.5) เมื่อ $B = 0$

$$\Psi(a) = A.\sin\left(\frac{8\pi^2 mE}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}}.a = 0$$

A จะต้องไม่เท่ากับ 0 เพราะว่าถ้า A เป็น 0,B เป็น 0, Ψ จะเป็น 0 เสมอ ซึ่งเป็นไปไม่ได้

เพราะฉะนั้น $\quad \sin\left(\frac{8\pi^2 mE}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}}.a = 0 \quad$ เมื่อ $A \neq 0$

และนั่นคือ $\quad \left(\frac{8\pi^2 mE}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}}.a = n\pi \quad .....(9.6)$

เมื่อ n = เลขลงตัว เพราะว่า sin ของมุม $\pi, 2\pi, 3\pi, ...$ มีค่าเป็น 0 เสมอ

จากสมการ (9.6) พลังงานของอนุภาค E ซึ่งก็คือค่าไอเกนที่ประกอบเป็นระดับพลังงาน ใช้ E_n แทน จะได้

$$E_n = \frac{n^2h^2}{8ma^2} \quad .....(9.7)$$

เมื่อ n = 1, 2, 3,.... จะเห็นได้ว่าค่าพลังงาน E เป็นค่าที่แน่นอนเป็นช่วง ๆ มีลักษณะเป็นควอนตัมไม่ต่อเนื่องกัน

ค่าคงที่ A ในสมการ (9.5) คำนวณได้โดยการทำให้ Ψ เป็นค่าปกติ (normalized) จากสมการ (9.5) เมื่อ B = 0 เพราะฉะนั้น

$$\Psi = A.\sin\left(\frac{8\pi^2 mE}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}}x$$

จากสมการ (9.6) $\quad \left(\frac{8\pi^2 mE}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{n\pi}{a}$

เพราะฉะนั้น $\quad \Psi = A.\sin\frac{n\pi x}{a} \quad ....(9.8)$

จาก $\quad \int_0^a \Psi\Psi^* dx = \int_0^a \Psi^2 dx = 1$

ดังนั้น $\quad \int_0^a \left(A\sin\frac{n\pi x}{a}\right)^2 dx = 1$

$$A^2\int_0^a \frac{1}{2}\left(1-\cos\frac{2n\pi x}{a}\right)dx = 1$$

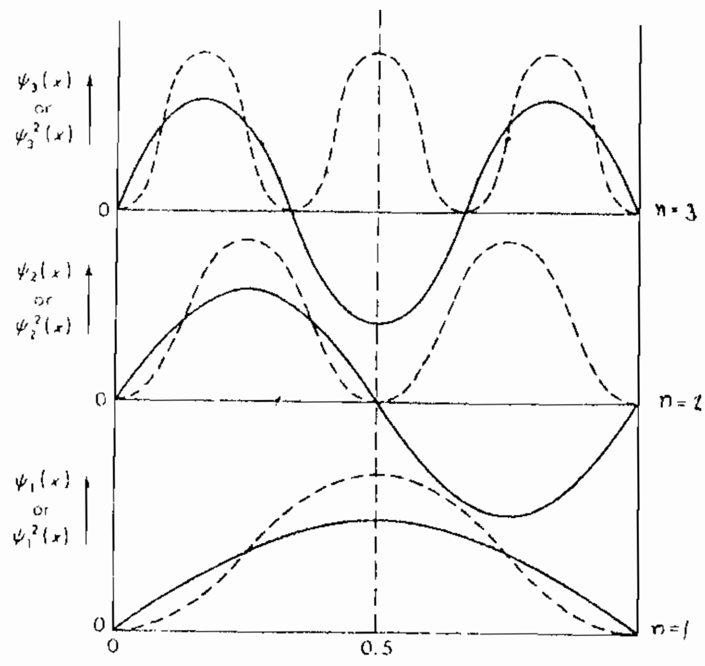
เพราะฉะนั้น $\quad A = \left(\frac{2}{a}\right)^{\frac{1}{2}}$ ....(9.9)

แทนค่า A จากสมการ (9.9) ลงในสมการ (9.8) จะได้ฟังก์ชั่นคลื่นเป็น

$$\Psi_n = \left(\frac{2}{a}\right)^{\frac{1}{2}} \sin \frac{n\pi x}{a} \qquad \text{....(9.10)}$$

ฟังก์ชั่นคลื่นและความหนาแน่นของโอกาส Ψ^2 ที่จะพบอนุภาคในกล่องแสดงให้ดูในรูปที่ 9.2 ค่า Ψ อาจจะเป็นบวกหรือลบก็ได้แต่ Ψ^2 จะเป็นบวกเสมอ และเนื่องจาก Ψ_n มีค่าปกติ ค่าของมันที่ x ที่กำหนดให้จะเท่ากับโอกาสที่พบอนุภาค ณ. ที่นั้น ในทุกกรณี ที่ $x = 0$, และ $x = a$ $\Psi_n^2 = 0$ เสมอ

จากรูปที่ 9.2 จะเห็นได้ว่า ถ้า $n = 1, E_1 = \frac{h^2}{8ma^2}$ โอกาสจะพบอนุภาคที่กึ่งกลางกล่องมากที่สุด ถ้า $n = 2, E_2 = \frac{4h^2}{8ma^2}$ โอกาสจะพบอนุภาคที่กึ่งกลางกล่องจะไม่มี และจะเห็นได้ชัดเจนว่าพลังงานจะเป็นควอนตัมในหน่วยของ $\frac{h^2}{8ma^2}$ คูณกับ 1, 4, 9,..... จำนวนโนด (node) จะมีค่าเท่ากับ $n-1$ เสมอ ยิ่งจำนวนโนดมาก ความยาวคลื่นจะสั้นลง ความถี่สูงขึ้น ระดับพลังงานสูงขึ้น



รูปที่ 9.2 แสดง 3 ฟังก์ชั่นคลื่นแรกของอนุภาคในกล่อง (เส้นทึบ) และความหนาแน่นของความน่าจะเป็นที่จะพบอนุภาคในกล่องในแต่ละฟังก์ชั่น (เส้นปละ)

ประโยชน์ที่ได้รับการศึกษาอนุภาคในกล่อง ประการแรก จะเห็นว่าพลังงานเป็นศูนย์ไม่ได้ เพราะว่าถ้ามันมีพลังงานเป็นศูนย์ได้ฟังก์ชั่นคลื่นของมันจะเป็นศูนย์ทุกหนทุกแห่งในกล่อง แสดงว่าไม่มีอนุภาคอยู่ในกล่องนั้น และจากหลักความไม่แน่นอนของไฮเซนเบอร์กจะชี้ชัดว่าพลังงานเท่ากับศูนย์นั้นเป็นไปไม่ได้เพราะว่าอนุภาคจำกัดให้อยู่ในกล่อง ความคลาดเคลื่อนในตำแหน่งคือ $\Delta x = a$ เมื่อ a เป็นความยาวของกล่อง ความคลาดเคลื่อนของค่าโมเมนตัมของอนุภาคคือ $\Delta p \geq \frac{\hbar}{a}$ ซึ่งจะขัดแย้งกับ $E = 0$ เพราะว่า $p^2 = 2mE$ ประโยชน์ที่ได้รับประการที่สองคือ กรณีค่า n เป็นค่าเดียวกัน พลังงานจะแปรผกผันกับมวล และความยาวของกล่องยกกำลังสอง เมื่อใดที่ ma^2 มีค่ามากคือ มวลก็มาก ความยาวก็สูง จะทำให้ระดับพลังงานมีช่วงแคบจนมองดูเหมือนว่าต่อเนื่องกัน นั่นคือเราจะไม่รู้สึกว่ามีการควอนไทซ์พลังงานในประสบการณ์ประจำวันของเรา เนื่องจากเรามองเห็นแต่วัตถุที่มีขนาดใหญ่กว่าอะตอมมากมายนัก พิจารณาลูกหินที่กลิ้งกลับไปกลับมาระหว่างด้านของกล่องจะมีพลังงานเท่าไรก็ได้รวมทั้งเป็นศูนย์ได้ด้วย นั่นก็คือถ้าอนุภาคมีขนาดใหญ่ ผลที่ได้จากกลศาสตร์ควอนตัมจะตรงกับผลที่ได้จากกลศาสตร์คลาสสิก ประโยชน์อีกอย่างหนึ่งที่เห็นได้ชัด คือ ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานกับจำนวนโนด เมื่อจำนวนโนดสูงขึ้น พลังงานสูงขึ้นตาม จะเป็นไปตามสมการของเดอบรอย เพราะว่าความยาวคลื่นสั้นลง โมเมนตัมมากขึ้น และพลังงานจลน์ของอนุภาคจะมากขึ้น

ประโยชน์อีกประการหนึ่งของการศึกษาอนุภาคในกล่อง ก็คือ จะแสดงค่าของการอินติเกรตฟังก์ชั่นคลื่น 2 ฟังก์ชั่นคือ

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_i \Psi_j \, d\tau = \delta_{ij} \qquad \ldots.(9.11)$$

สัญญลักษณ์ δ_{ij} เรียกว่า โครเนกเกอร์ เดลต้า (Kronecker delta) ซึ่งจะมีค่าเท่ากับหนึ่ง ถ้า $i = j$ และมีค่าเท่ากับศูนย์ เมื่อ $i \neq j$ เพราะฉะนั้น

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{เมื่อ} \quad i \neq j \\ 1 & \text{เมื่อ} \quad i = j \end{cases} \qquad \ldots.(9.12)$$

ฟังก์ชั่นคลื่นที่มีสมบัติตามสมการ (9.11) เรียกว่า ออร์โธนอร์มอลิตี้ (Orthonormality) กรณีที่ฟังก์ชั่นคลื่น Ψ_i และ Ψ_j เมื่อ $i \neq j$ อินติเกรตแล้ว $\delta_{ij} = 0$ เรียกว่าฟังก์ชั่นคลื่นทั้งสองออร์โธโกนอล (Orthogonal) แสดงว่าไม่ขึ้นต่อกัน อยู่คนละระดับพลังงาน กรณีอนุภาคในกล่องก็จะให้ผลเช่นนี้

ลองมาพิจารณาสมบัติอื่น ๆ ของอนุภาคในกล่อง ถ้าเราสนใจจะวัดโมเมนตัมในทิศทาง x เมื่ออนุภาคอยู่ในระดับพลังงานต่ำสุดคือ n = 1 ตัวดำเนินการที่จะใช้คือ $-i\hbar\left(\frac{d}{dx}\right)$ (ใช้อนุพันธ์รวม $\frac{d}{dx}$ เพราะว่าคิดแกน x แกนเดียว ถ้ามี 3 แกนใช้อนุพันธ์ย่อย $\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}$) ผลลัพธ์ที่ได้คือ

$$\hat{p}_x \Psi_1 = -i\hbar \frac{d}{dx}\left(A \sin \frac{\pi x}{a}\right) = -i\hbar A \frac{\pi}{a}\cos \frac{\pi x}{a} \quad \ldots.(9.13)$$

จะเห็นได้ชัดว่า Ψ_1 ไม่ใช่ฟังก์ชั่นไอเกนของ $\hat{p}_x$ เพราะฉะนั้นตามสัจพจน์ที่ 4 ผลการวัด $\hat{p}_x$ จะได้ค่าไม่เหมือนกัน จะต้องใช้ค่าเฉลี่ยของ $\langle\hat{p}_x\rangle$

$$\langle\hat{p}_x\rangle = \frac{\int_0^a \Psi_1 \hat{p}_x \Psi_1 \, dx}{\int_0^a \Psi_1^2 \, dx}$$

$$= \frac{\left[\frac{2}{a}\int_0^a \sin \frac{\pi x}{a}\left(-i\hbar\frac{\pi}{a}\right)\cos \frac{\pi x}{a}\, dx\right]}{1} = 0 \quad \ldots(9.14)$$

ทีนี้ลองพิจารณา กำลังสองของโมเมนตัมดูบ้าง ทิศทาง x เช่นเดิม ตัวดำเนินการคือ $-\hbar^2\left(\frac{d^2}{dx^2}\right)$ จะได้

$$-\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2} A \sin \frac{\pi x}{a} = +\hbar^2 \frac{\pi^2}{a^2} A \sin \frac{\pi x}{a} \quad \ldots(9.15)$$

กรณีนี้ Ψ_1 จะเป็นฟังก์ชั่นไอเกนของ p_x^2 ผลที่ได้จากการวัด p_x^2 จะได้ค่าเหมือนกันเสมอ คือ ค่าไอเกน นั่นเอง เพราะฉะนั้น

$$(p_x^2) = \hbar^2 \frac{\pi^2}{a^2} = 2mE_1$$

นั่นคือ

$$p_x = \pm(2mE_1)^{1/2} \quad \ldots.(9.16)$$

ผลจากสมการ (9.14) กับสมการ (9.16) น่าสนใจมากตรงที่ ค่าเฉลี่ย ของ $\langle\hat{p}_x\rangle$ เป็นศูนย์ และค่า $p_x = \pm(2mE_1)^{1/2}$ ความขัดแย้งนี้พิจารณาได้โดยสัจพจน์ 3 และ 4 เพราะว่าการวัด

ของ p_x^2 ให้ผล $2mE_1$ เสมอ เพราะฉะนั้น p_x อาจเป็น $+ (2mE_1)^{1/2}$ หรือ $- (2mE_1)^{1/2}$ ก็ได้ การวัดเพียงครั้งเดียวของ p_x จะให้ค่าหนึ่งค่าใดของค่า $\pm (2mE_1)^{1/2}$ นี้ แต่การหาค่าเฉลี่ยซึ่งหมายถึงหาหลาย ๆ ครั้ง โอกาสที่ได้ค่า $- (2mE_1)^{1/2}$ ก็มีมากพอ ๆ กับค่า $+ (2mE_1)^{1/2}$ ซึ่งทำให้ค่าเฉลี่ยออกมาเป็นศูนย์ได้ ที่สำคัญมากก็คือ เราไม่รู้ว่าผลการทดลองจะออกมาในรูปใด จะให้ค่าบวกหรือค่าลบ และนี่ก็คือความไม่แน่นอนที่เราจะรู้เกี่ยวกับโมเมนตัม ตัวอย่างที่กล่าวมานี้จะทำให้เราเข้าใจความหมายของหลักความไม่แน่นอนของไฮเซนเบอร์กได้ดีขึ้น

ต่อไปเราจะพิจารณาปัญหาของอนุภาคในกล่อง 3 มิติบ้าง จากสมการโชร์ดิงเจอร์ (8.26) เมื่อ $V = 0$

$$\frac{-h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\Psi = E\Psi \qquad ....(9.17)$$

การแก้สมการ (9.17) จะต้องใช้เทคนิคแยกตัวแปรออกมา การแยกตัวแปรในสมการดิฟเฟอเรนเชียลจะต้องถือว่า ฟังก์ชั่นแต่ละโคออร์ดิเนตไม่ขึ้นต่อกัน จึงเขียนเป็นผลคูณได้คือ

$$\Psi(x,y,z) = X(x)Y(y)Z(z) \qquad ....(9.18)$$

เมื่อ Ψ (x, y, z) เป็นผลคูณของ 3 ฟังก์ชั่นในแต่ละโคออร์ดิเนต แทนค่า (9.18) ลงใน (9.17) แล้วหารด้วย $X(x)Y(y)Z(z)$ ตลอดจะได้

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left[\frac{1}{X(x)}\frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} + \frac{1}{Y(y)}\frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} + \frac{1}{Z(z)}\frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2}\right] = E \qquad ....(9.19)$$

สมการ (9.19) จะเป็นจริงได้เมื่อ ทุก ๆ ค่าของตัวแปรแต่ละข้างของสมการจะต้องเท่ากับค่าคงที่ค่าหนึ่ง นั่นคือถ้าพลังงานรวม E ของอนุภาคเป็นผลรวมของ 3 ส่วนย่อย ๆ ในแต่ละโคออร์ดิเนต คือ

$$E = E_x + E_y + E_z = \text{ค่าคงที่ค่าหนึ่ง} \qquad .....(9.20)$$

จากสมการ (9.19) และ (9.20) สามารถเขียนได้ว่า

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left[\frac{1}{X(x)}\frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2}\right] = E_x \qquad .....(9.21)$$

(ถ้า $X(x) = \Psi$ จะเหมือนกับสมการ (9.2))

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left[\frac{1}{Y(y)} \frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} \right] = E_y \quad ....(9.22)$$

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left[\frac{1}{Z(z)} \frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2} \right] = E_z \quad ....(9.23)$$

จะเห็นได้ว่าเหมือนกับกรณี 1 มิติ เว้นแต่แทน ψ ด้วย XYZ และแทน E ด้วย E_x, E_y และ E_z ปัญหาในกล่อง 1 มิติได้แก้มาแล้ว กรณี 3 มิตินี้จึงมีคำตอบลักษณะเดียวกัน ถ้า a, b, c เป็นความยาวของกล่องในทิศทาง x, y, z ตามลำดับ เพราะฉะนั้น

$$X(x) = \left(\frac{2}{a}\right)^{\frac{1}{2}} \sin \frac{n_x \pi x}{a}, \quad E_x = \frac{n_x^2 h^2}{8ma^2} \quad ....(9.24)$$

$$Y(y) = \left(\frac{2}{b}\right)^{\frac{1}{2}} \sin \frac{n_y \pi y}{b}, \quad E_y = \frac{n_y^2 h^2}{8mb^2} \quad ....(9.25)$$

$$Z(z) = \left(\frac{2}{c}\right)^{\frac{1}{2}} \sin \frac{n_z \pi z}{c}, \quad E_z = \frac{n_z^2 h^2}{8mc^2} \quad ....(9.26)$$

n_x, n_y และ n_z เป็นจำนวนควอนตัมในแต่ละโคออร์ดิเนต มีค่าเท่ากับ 1, 2, 3,..... ∞ ดังนั้นฟังก์ชั่นคลื่นทั้งหมด $\psi(xyz) = X(x)Y(y)Z(z)$ สำหรับอนุภาคในกล่อง 3 มิติ เขียนได้เป็น

$$\psi(xyz) = \left(\frac{2}{a}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2}{b}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2}{c}\right)^{\frac{1}{2}} \sin \frac{n_x \pi x}{a} \sin \frac{n_y \pi y}{b} \sin \frac{n_z \pi z}{c} \quad ....(9.27)$$

ระดับพลังงานรวมจะเป็น

$$E = E_x + E_y + E_z = \frac{n_x^2 h^2}{8ma^2} + \frac{n_y^2 h^2}{8mb^2} + \frac{n_z^2 h^2}{8mc^2}$$

นั่นคือ $$E = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad .....(9.28)$$

พิจารณาในกล่องที่มีความยาวทั้ง 3 ด้านเท่ากันคือ a = b = c สมการ (9.28) จะได้เป็น

$$E = \frac{h^2}{8ma^2}\,(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \qquad .....(9.29)$$

ที่ระดับพลังงานต่ำสุด คือ สถานะพื้น (ground state) คือ $n_x = n_y = n_z = 1$ ดังนั้นพลังงานของสถานะนี้คือ

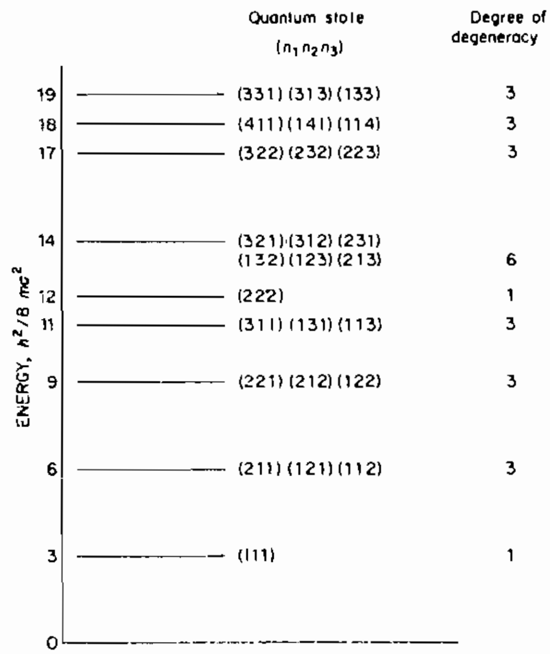
$$E_{111} = \frac{3h^2}{8ma^2} \qquad .....(9.30)$$

กรณีที่สถานะถัดขึ้นไปจากสถานะพื้น คือ สถานะที่ $n_x = 2$ แต่ n_y และ n_z ยังคง = 1 หรือ $n_x = 1, n_y = 2, n_z = 1$ หรือ $n_x = 1, n_y = 1$ และ $n_z = 2$ กรณี 3 สถานะนี้จะมีพลังงานเท่ากันคือ

$$E_{211} = E_{121} = E_{112} = \frac{6h^2}{8ma^2} = \frac{3h^2}{4ma^2} \qquad ....(9.31)$$

การที่มีสถานะควอนตัมต่างกัน (n_x, n_y, n_z) แต่ละสถานะมีพลังงานเท่ากัน เรียกว่ามีดีเจนเนอเรซี (degeneracy) เรียกสถานะเหล่านี้ว่า ดีเจนเนอเรท (degenerate) จำนวนสถานะที่มีพลังงานเท่ากัน เรียกว่า ดีกรีของดีเจนเนอเรซี (degree of degeneracy) นั่นคือ สถานะที่ถัดจากสถานะที่มีพลังงานต่ำสุดขึ้นมา มี $E = \frac{3h^2}{4ma^2}$ จะมี 3 ดีกรีของดีเจนเนอเรซี หรือเรียก three fold degenerate หรือ triply degenerate

รูปที่ 9.3 แสดงระดับพลังงานบางค่าของอนุภาคในกล่องลูกบาศก์ที่มีขนาดความกว้างความยาวเท่ากับ a มีสถานะควอนตัม n_x, n_y, n_z ต่าง ๆ กัน



รูปที่ 9.3 แสดงระดับพลังงานของอนุภาคในกล่อง

การแก้สมการโชร์ดิงเจอร์ในกล่อง 3 มิติ ซึ่งเราใช้วิธีการแยกตัวแปรนั้น เป็นตัวอย่างของวิธีการที่ใช้บ่อย ๆ ในกลศาสตร์ควอนตัม มีหลักทั่ว ๆ ไปคือ ให้เขียนตัวดำเนินการฮามิลโตเนียนในรูปผลบวกของแต่ละตัวซึ่งขึ้นกับตัวแปรตัวเดียว จะได้คำตอบมาเป็นฟังก์ชั่นของโคออร์ดิเนตเดียว

นั่นคือ $\hat{H} = \sum_i \hat{h}_i$

ส่วนค่าฟังก์ชั่นคลื่น Ψ เขียนได้ในรูปผลคูณของฟังก์ชั่นคลื่นย่อย ๆ ในแต่ละโคออร์ดิเนต

เพราะฉะนั้น $\Psi = \prod_i \phi_i(q_i)$

เมื่อ $\phi_i(q_i)$ เป็นฟังก์ชั่นคลื่นย่อยที่ขึ้นกับโคออร์ดิเนต q_i สำหรับพลังงานทั้งหมด เขียนได้ในรูปผลบวกของพลังงานในวงโคจรเดียว (ε_i) ที่เกิดจากการเคลื่อนที่ในโคออร์ดิเนต q_i

นั่นคือ $E = \sum_i \varepsilon_i$

วิธีการแยกตัวแปรนี้ใช้มากในระบบที่มีอิเล็กตรอนหลายตัว สมมติฐานสำหรับระบบที่มีอิเล็กตรอนหลายตัวนี้ เรียก แบบจำลองอนุภาคที่ไม่ขึ้นต่อกัน (independent particle model) มีข้อเสียตรงที่ว่า การถือว่าอิเล็กตรอนไม่เกี่ยวข้องกันทำให้ไม่ได้คิดแรงดึงดูดซึ่งกันและกันในตัวดำเนินการฮามิลโตเนียน

จากสมการ (9.7) การคำนวณหาพลังงานของอนุภาคในกล่อง 1 มิติ อาจนำไปประยุกต์ใช้ศึกษาสีของโมเลกุลสารอินทรีย์ที่มีพันธะแบบคอนจูเกตได้ (conjugated organic molecules) เนื่องจากสีของสารประกอบแบบนี้เกิดมาจาก π อิเล็กตรอนในโมเลกุล ดังนั้นสามารถหาพลังงานของ π อิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่ไปมาตามพันธะ ลักษณะเดียวกับเคลื่อนที่ในกล่อง 1 มิติ จากนั้นไปคำนวณหาช่วงความยาวคลื่นของแสงที่ถูกดูดกลืนได้ ก็สามารถหาสีของสารประกอบนั้น ๆ ได้ ตัวอย่างเช่น จะศึกษาสารประกอบ บิวตะไดอีน (butadiene) $H_2C = CH - CH = CH_2$ ซึ่งมี 4 π อิเล็กตรอนอยู่ในลักษณะกล่อง 1 มิติ ความยาวเท่ากับความยาวของ chain นั่นคือ ความยาวของพันธะ C = C 2 คู่ เท่ากับ 2 × 1.35 Å บวกกับความยาวพันธะ C – C 1 คู่ เท่ากับ 1.54 A และบวกกับรัศมีของอะตอมคาร์บอนที่ปลาย 2 ข้างรวมกันเท่ากับ 1.54 Å รวมความยาวเท่ากับ 5.78 Å แทนค่าในสมการ (9.7)

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}$$

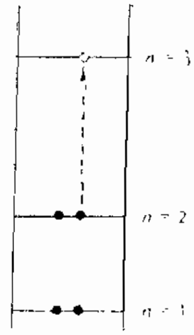
$$= \frac{(6.6256 \times 10^{-27})^2 \; n^2}{8 \times 9.1091 \times 10^{-28} \times (5.78 \times 10^{-8})^2} \left(\frac{erg^2.sec^2}{gm.cm^2} = erg\right)$$

$$= 1.803 \times 10^{-12} (n^2) \quad erg$$

$$= \frac{1.803 \times 10^{-12} (n^2)}{1.986 \times 10^{-16}} \quad cm^{-1}$$

$$= 9078 \; (n^2) \quad cm^{-1}$$

ค่า n คิดจากหลักเปาลีเอกคลูชั่น (Pauli exclusion principle) ที่ว่าในสถานะหนึ่ง ๆ จะมีอิเล็กตรอนอยู่ได้ 2 ตัว ดังนั้น อิเล็กตรอนทั้ง 4 จะอยู่ใน 2 ระดับแรก ตามรูปที่ 9.4 พลังงานของสถานะกระตุ้นแรกของระบบของอิเล็กตรอน 4 ตัวนี้คือ จะมีอิเล็กตรอน 1 ตัวถูกกระตุ้นขึ้นไปอยู่ในระดับ n = 3 นั่นคือ พลังงานที่ถูกดูดกลืนจะเท่ากับ $9078(3^2 - 2^2) = 45{,}390 \; cm^{-1}$ (~2200 Å) ซึ่งอยู่ในช่วงของ UV แสดงว่าสารประกอบตัวนี้ไม่มีสี



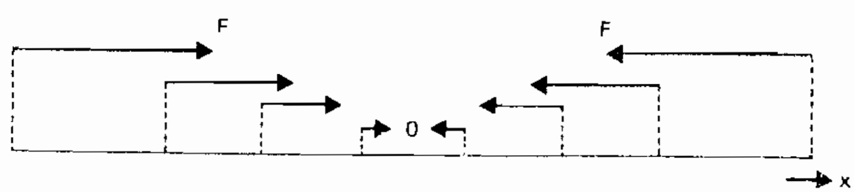
รูปที่ 9.4 แสดงระดับพลังงานอนุภาคในกล่องสำหรับสารประกอบบิวตะไดอีน

9.2) ตัวสั่นฮาร์โมนิก (The Harmonic Oscillator)

มีระบบหลายระบบที่น่าสนใจซึ่งมีลักษณะเป็นแบบตัวสั่นฮาร์โมนิก ตัวอย่างเช่น การสั่นสะเทือนของโมเลกุลอะตอมคู่ และการเคลื่อนที่ของอะตอมในผลึกแลททิซ (lattice) ซึ่งอาจนำมาพิจารณาเป็นการเคลื่อนที่ของอนุภาคในแบบฮาร์โมนิก ตัวสั่นฮาร์โมนิกก็คือ อนุภาคที่มีมวล m เคลื่อนไปมาในแนวเส้นตรงให้เป็นแกน x มีพลังงานศักย์ $V = \frac{1}{2} kx^2$ เงื่อนไขสำคัญของการเคลื่อนที่แบบนี้คือ จะต้องมีแรงคืนตัว (restoring force) ซึ่งจะทำให้ระบบกลับคืนสู่โครงร่างที่สมดุลเมื่อถูกรบกวนแล้ว ระบบจะสั่นกลับไปกลับมาตลอดด้วยแรง $F = -kx$ พิจารณาในกลศาสตร์คลาสสิกก่อน จากกฎของฮุก (Hooke's law)

$$F = -kx \qquad \text{....(9.32)}$$

เมื่อ F = แรงกระทำบนอนุภาคในแกน x,k เป็นค่าคงที่ของแรง (force constant) และ x เป็นการขจัด (displacement) พิจารณารูปที่ 9.5



รูปที่ 9.5 แสดงแรงกระทำบนตัวสั่นฮาร์โมนิก แรง F ทำให้อนุภาคเคลื่อนกลับสู่จุดเริ่มต้น

พลังงานศักย์ซึ่งจะสัมพันธ์โดยตรงกับแรง F นั้น ได้จากสมการ

$$F = -\frac{dV}{dx}$$

เพราะฉะนั้นจะได้

$$V = \frac{1}{2} kx^2 \qquad \text{....(9.33)}$$

ลักษณะการเคลื่อนที่ของอนุภาคจะมีลักษณะตรงกับในกฎการเคลื่อนที่ข้อที่ 2 ของนิวตัน คือ $F = ma$ เพราะฉะนั้นอาจเขียนได้เป็น

$$F = \frac{md^2x}{dt^2} = m\ddot{x} \qquad .....(9.34)$$

นั่นคือ สมการ (9.32) เท่ากับสมการ (9.34)

$$-kx = \frac{md^2x}{dt^2}$$

หรือ

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{k}{m}x = 0 \qquad .....(9.35)$$

แก้สมการ (9.35) แล้ว จะได้คำตอบเป็น

$$x = a \sin (2\pi\nu t + b) \qquad .....(9.36)$$

เมื่อ a และ b เป็นค่าคงที่ของการอินติเกรต และ ν = ความถี่ของการสั่น ซึ่งมีค่า

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{k}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad .....(9.37)$$

พลังงานจลน์ คือ $T = \frac{1}{2}m\left(\frac{dx}{dt}\right)^2$ โดยดิฟเฟอเรนติเอตสมการ (9.36) สัมพัทธ์กับ t จะได้

$$T = 2m\pi^2\nu^2a^2\cos^2(2\pi\nu t + b) \qquad ....(9.38)$$

พลังงานศักย์คือ $V = \frac{1}{2}kx^2$ แทนค่า k จากสมการ (9.37) และ x จากสมการ (9.36) จะได้

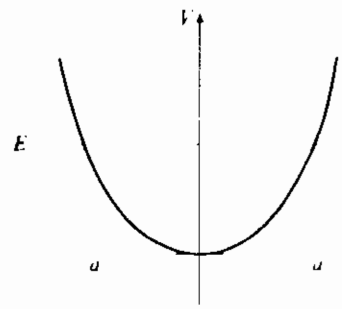
$$V = 2m\pi^2\nu^2a^2\sin^2(2\pi\nu t + b) \qquad ....(9.39)$$

สมการ (9.38) + สมการ (9.39) จะได้พลังงานทั้งหมดเป็น

$$E = T + V = 2m\pi^2\nu^2a^2 = \frac{1}{2}ka^2 \qquad ....(9.40)$$

(อาศัยความสัมพันธ์ $\cos^2\theta + \sin^2\theta = 1$)

กราฟของพลังงานศักย์เป็นรูปพาราโบลา ตามรูปที่ 9.6 อนุภาคเคลื่อนกลับไปกลับมาระหว่าง $x = -a$ และ $x = a$ เมื่อ $E = \frac{1}{2}ka^2$



รูปที่ 9.6 แสดงพลังงานศักย์ของตัวสั่นฮาร์โมนิก แอมพลิจูด a ของการเคลื่อนที่หาได้จากพลังงานรวม E ของตัวสั่น

กลับมาพิจารณาตัวสั่นฮาร์โมนิกในกลศาสตร์ควอนตัม อาจแทนค่า $V = \frac{1}{2} kx^2$ ลงในสมการ (8.24) ซึ่งเป็นสมการของโชร์ดิงเจอร์ จะได้

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E - \frac{1}{2}kx^2\right)\Psi = 0 \qquad \ldots.(9.41)$$

หรือ อาจจะใช้สัจพจน์ที่ 3 เปลี่ยนฟังก์ชั่นฮามิลโตเนียนในระบบของคลาสสิก คือ

$$H = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{1}{2} kx^2$$

เปลี่ยน p เป็น $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ จะได้ตัวดำเนินการฮามิลโตเนียนเป็น

$$H = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \qquad \ldots.(9.42)$$

นำไปกระทำการบนฟังก์ชั่นคลื่นจาก $H\Psi = E\Psi$ จะได้

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E - \frac{1}{2} kx^2\right)\Psi = 0$$

ตรงกับสมการ (9.41) เช่นเดียวกัน

ขั้นตอนต่อไปก็คือพยายามแก้สมการ (9.41) เพื่อให้ดูง่ายขึ้นอาจเขียนใหม่ในรูปของ

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} + (\alpha - \beta^2 x^2)\Psi = 0 \qquad \ldots..(9.43)$$

โดยที่ $\alpha = \frac{8\pi^2 m E}{h^2}$, $\beta = \frac{2\pi\sqrt{mk}}{h}$ และเพื่อให้สะดวกยิ่งขึ้น สมการนี้อาจทำการเปลี่ยนตัวแปรให้ $\delta = \sqrt{\beta}x$, และแล้วจะทำให้ $\frac{d^2}{dx^2} = \beta \frac{d^2}{d\delta^2}$ สมการ (9.43) จะเปลี่ยนเป็น

$$\frac{d^2\Psi}{d\delta^2} + (\frac{\alpha}{\beta} - \delta^2)\Psi = 0 \qquad \text{....(9.44)}$$

เราจะแก้สมการ (9.44) โดยหาแบบอะซิมป์โตติก (Asymptotic solution) ของ $\Psi(\delta)$ โดยให้ค่า δ มีค่ามาก ๆ เพื่อว่าค่า Ψ จะเป็นที่ยอมรับได้ หมายถึงว่า ถ้า δ มีค่ามาก ๆ แล้ว $\int^{\infty}\Psi^2 d\delta$ จะมีค่าที่แน่นอนและไม่เป็นศูนย์ ดังนั้นถ้า δ มีค่ามาก ๆ ค่า $\frac{\alpha}{\beta}$ จะน้อยมากจนตัดทิ้งได้ เมื่อเทียบกับค่า δ^2 สมการ (9.44) จะเขียนได้ใหม่เป็น

$$\frac{d^2\Psi}{d\delta^2} = \delta^2\Psi. \qquad \text{....(9.45)}$$

สมการนี้เป็นสมการอนุพันธ์อันดับ 2 จึงมีคำตอบ 2 คำตอบคือ

$$\Psi = c.\exp\left(\frac{\pm\delta^2}{2}\right)$$

เนื่องจาก $\frac{d^2}{d\delta^2}(\exp \pm \frac{\delta^2}{2}) = (\exp \pm\frac{\delta^2}{2})(\delta^2 \pm 1)$ แฟกเตอร์ ±1 อาจตัดทิ้งได้เช่นกัน เมื่อเทียบกับ δ^2 ซึ่งมีค่าใหญ่มาก เราไม่อาจใช้คำตอบที่มีค่าบวกคือ $\Psi = c.\exp(+\frac{\delta^2}{2})$ ได้ เพราะจะทำให้ Ψ มีค่าเข้าใกล้อนันต์ จึงใช้คำตอบที่มีค่าลบคือ $\Psi = c.\exp(-\frac{\delta^2}{2})$ เพื่อจะให้ได้คำตอบของสมการ (9.44) จะกำหนดให้ $\Psi(\delta) = u(\delta)\exp(\frac{-\delta^2}{2})$ แทน ค่าเข้าไปจะได้สมการดิฟเฟอเรนเชียลเป็น

$$\frac{d^2u}{d\delta^2} - 2\delta\frac{du}{d\delta} + (\frac{\alpha}{\beta} - 1)u = 0 \qquad \text{....(9.46)}$$

มาพิจารณาสมการ

$$\frac{dy}{dx} + 2xy = 0 \qquad \text{.....(9.47)}$$

คำตอบของสมการ (9.47) คือ

$$y = c.\exp(-x^2) \quad .....(9.48)$$

ดิฟเฟอเรนติเอตสมการ (9.47) (n+1) ครั้ง จะได้

$$\frac{d^2 z}{dx^2} + 2x\frac{dz}{dx} + 2(n+1)\ Z = 0 \quad ....(9.49)$$

เมื่อ
$$Z = \frac{d^n y}{dx^n} = \frac{cd^n}{dx^n}(\exp - x^2) \quad ....(9.50)$$

Z เป็นฟังก์ชั่นของ $u(x)\ \exp(-x^2)$ เมื่อ u(x) คือ โพลีโนเมียลของดีกรี n แทนค่า Z ในสมการ (9.49) จะได้สมการใหม่เป็น

$$\frac{d^2 u}{dx^2} - 2x\frac{du}{dx} + 2nu = 0 \quad ....(9.51)$$

สมการ (9.51) เรียกว่า สมการของเฮอร์ไมท์ (Hermite's equation) และโพลีโนเมียลเฮอร์ไมท์ ของดีกรี n (Hermite polynomial of degree n) จะมีลักษณะเป็น

$$H_n(x) = (-1)^n \exp(x^2)\frac{d^n}{dx^n}\exp(-x^2) \quad ....(9.52)$$

ซึ่งโพลีโนเมียลเฮอร์ไมท์ ห้าชุดแรกคือ

$$H_0(x) = 1$$
$$H_1(x) = 2x$$
$$H_2(x) = 4x^2 - 2$$
$$H_3(x) = 8x^3 - 12x$$
$$H_4(x) = 16x^4 - 48x^2 + 12$$

กลับมาพิจารณาเปรียบเทียบสมการ (9.46) กับสมการ (9.51) จะพบว่าเหมือนกัน ถ้าแทน $(\frac{\alpha}{\beta} - 1)$ ด้วย 2n และแทน x ด้วย δ เพราะฉะนั้น $u(\delta)$ ก็คือ $H_n(\delta)$ และฟังก์ชั่นคลื่น $\Psi(\delta)$ ก็คือ $cH_n(\delta)\ \exp\ (-\frac{\delta^2}{2})$ เมื่อเป็นเช่นนี้เราสามารถเขียนได้ว่า

$$\frac{\alpha}{\beta} - 1 = 2n$$

$$\frac{\alpha}{\beta} = 2n + 1 \qquad \ldots\ldots(9.53)$$

แทนค่า $\alpha = \frac{8\pi^2 mE}{h^2}$ และ $\beta = \frac{2\pi\sqrt{mk}}{h}$ ลงไปจะได้

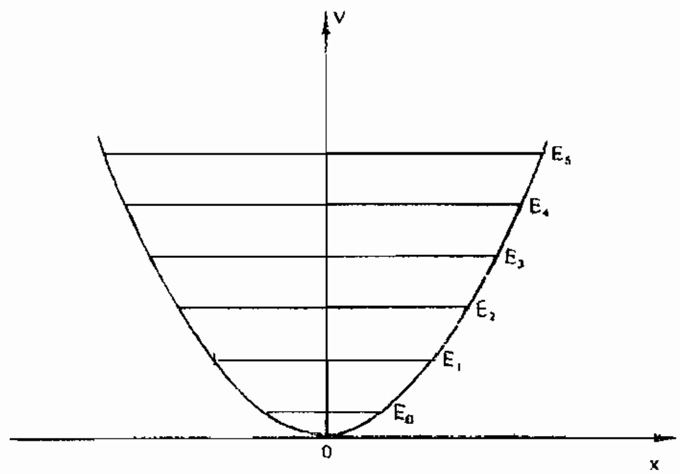
$$E = \frac{h}{2\pi}\left(\frac{k}{m}\right)^{\frac{1}{2}}\left(n + \frac{1}{2}\right) = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu$$

หรือ

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu \qquad \ldots\ldots(9.54)$$

เมื่อ $n = 0, 1, 2, \ldots.$

แสดงให้เห็นว่า พลังงานของตัวสั่นฮาร์โมนิกถูกควอนไทซ์เป็นขั้นของ $h\nu$ โดยที่ ν คือความถี่คลาสสิกของการสั่น h เป็นค่าคงที่ของพลางค์ ระดับพลังงานแต่ละระดับจะอยู่ห่างกันเป็นระยะเท่า ๆ กันตามรูปที่ 9.7 มีค่า $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$, $\frac{5}{2}$, ... เท่าของ $h\nu$



รูปที่ 9.7 แสดงระดับพลังงานต่าง ๆ ของตัวสั่นฮาร์โมนิก

กรณีที่ $n = 0$ $E_o = \frac{1}{2} h\nu$ จะเป็นค่าพลังงานต่ำสุดที่ตัวสั่นจะมี เรียกว่า พลังงานจุดศูนย์ (zero - point energy)

ต่อไปจำเป็นต้องหาค่าคงที่ c ซึ่งหาได้โดยการทำให้ Ψ มีค่าปกติโดย

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_n^* \Psi_n dx = \frac{c^2}{\sqrt{\beta}} \int_{-\infty}^{\infty} [H_n(\delta)]^2 \exp(-\delta^2) d\delta = 1$$

ซึ่งจะได้ $$c = \frac{\sqrt[4]{\beta}}{\sqrt{2^n n! \sqrt{\pi}}}$$

เพราะฉะนั้นฟังก์ชั่นคลื่นที่มีค่าปกติ สำหรับตัวสั่นฮาร์โมนิก จะเป็น

$$\Psi_n(\delta) = \left(\frac{\sqrt{\beta/\pi}}{2^n . n!}\right)^{\frac{1}{2}} H_n(\delta) \exp\left(\frac{-\delta^2}{2}\right) \quad \ldots .(9.55)$$

เมื่อ $\delta = \sqrt{\beta}.x$

ฟังก์ชั่นไอเกนและค่าไอเกนของระดับพลังงาน 3 ชุดแรกของตัวสั่นฮาร์โมนิกคือ

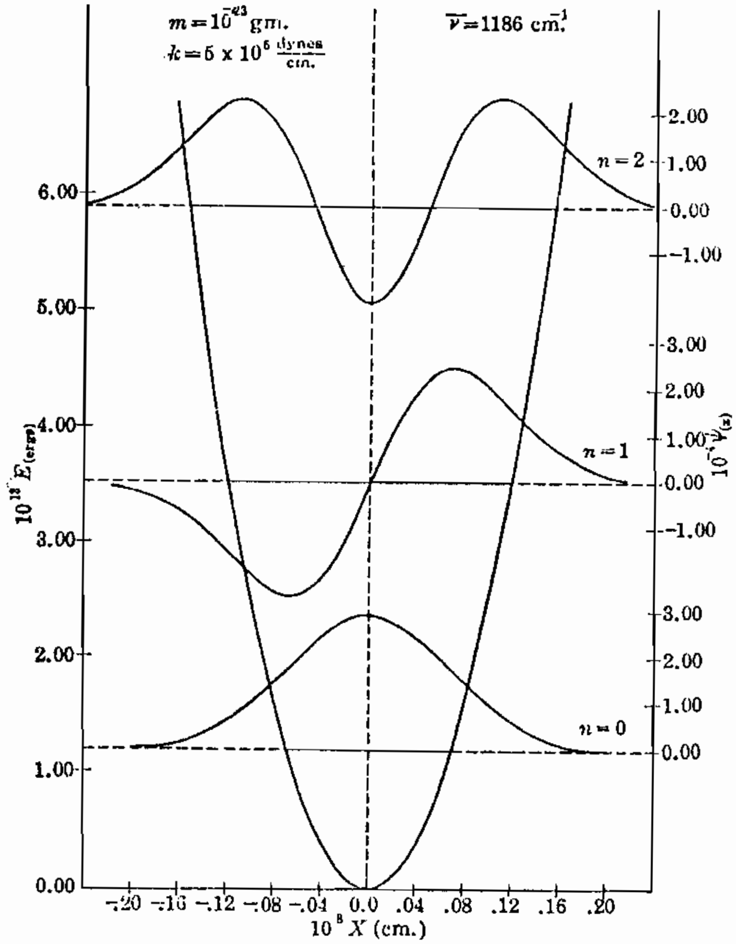
$$\Psi_0 = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \exp(-\beta x^2/2) \quad , \quad E_0 = \frac{1}{2} h\nu$$

$$\Psi_1 = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{2}} 2 \beta^{\frac{1}{2}} x . \exp(-\beta x^2/2) , \quad E_1 = \frac{3}{2} h\nu$$

$$\Psi_2 = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{2\sqrt{2}} (4\beta x^2 - 2) \exp(-\beta x^2/2) , \quad E_2 = \frac{5}{2} h\nu$$

โดยโพลีโนเมียลเฮอร์ไมท์ ให้เปลี่ยนจาก $H_0(x), H_1(x), \ldots$ เป็น $H_0(\delta), H_1(\delta), \ldots$ ตามลำดับ

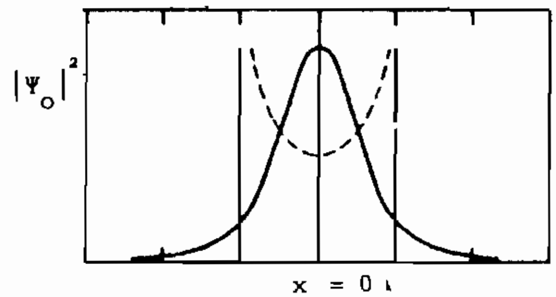
ฟังก์ชั่นคลื่น Ψ_n 3 อันแรกและระดับพลังงานที่ตรงกัน เขียนกราฟไว้ในรูปที่ 9.8



รูปที่ 9.8 แสดงระดับพลังงานและฟังก์ชั่นไอเกนของตัวสั่นฮาร์โมนิก 3 ฟังก์ชั่นแรก

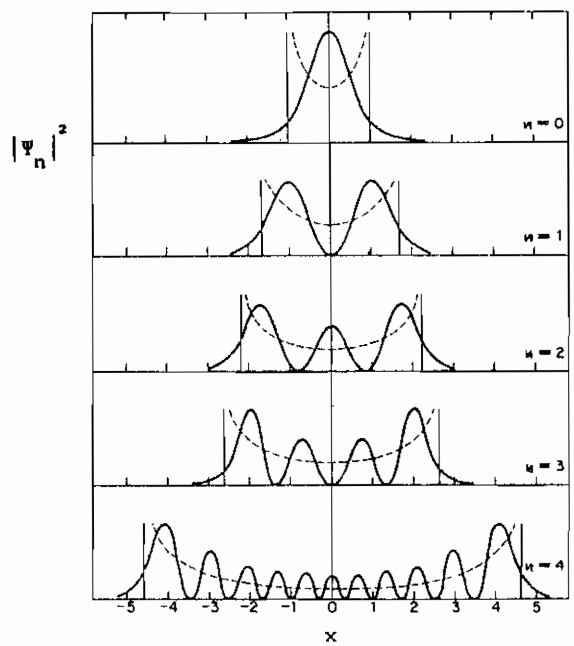
สิ่งที่น่าสังเกตจากตัวสั่นฮาร์โมนิก ก็คือ ระดับพลังงานต่ำสุด ที่เรียกพลังงานจุดศูนย์จะมีค่าไม่เท่ากับศูนย์ แต่เท่ากับ $\frac{1}{2}h\nu$ ซึ่งกรณีนี้เป็นไปตามหลักความไม่แน่นอนของไฮเซนเบอร์ก เพราะว่าถ้าตัวสั่นมีพลังงานเป็นศูนย์โมเมนตัมจะเป็นศูนย์ด้วย ซึ่งจะมีการเคลื่อนที่ที่ตำแหน่งพลังงานศักย์ต่ำสุด ซึ่งเป็นไปไม่ได้ ความไม่แน่นอนในตำแหน่งและโมเมนตัมจะให้พลังงานจุดศูนย์

ลองพิจารณาดูว่าความหนาแน่นของความน่าจะเป็นของตัวสั่นฮาร์โมนิกคลาสสิกกับตัวสั่นฮาร์โมนิกควอนตัมที่มีพลังงานเท่ากันจะแตกต่างกันหรือเหมือนกันอย่างไร เขียนกราฟเปรียบเทียบกันตามรูปที่ 9.9 เมื่อ $n = 0$ เส้นปละแสดงความหนาแน่นของความน่าจะเป็นสำหรับตัวสั่นฮาร์โมนิกคลาสสิก จะเห็นได้ว่ามีลักษณะตรงกันข้าม



รูปที่ ๙.๙ แสดงความหนาแน่นของความน่าจะเป็นเปรียบเทียบระหว่างตัวสั่นฮาร์โมนิกควอนตัม (เส้นทึบ) กับคลาสสิก (เส้นปละ) (n = 0)

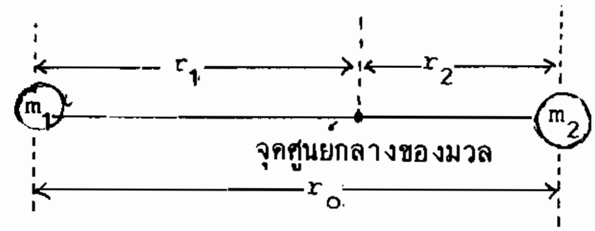
ความหนาแน่นของความน่าจะเป็น $|\Psi_0|^2$ มีค่าสูงสุดตรง x = 0 แต่ของคลาสสิกจะพบต่ำสุดตรง x = 0 แต่ความขัดแย้งนี้จะลดลงเรื่อย ๆ เมื่อ n มีค่ามากขึ้น พิจารณารูปที่ 9.10 แสดงเปรียบเทียบอีกครั้งเมื่อ n มีค่ามากขึ้น จะพบว่าเริ่มมีลักษณะใกล้เคียงกันเมื่อ n มากขึ้น แสดงว่าเมื่อจำนวนควอนตัมมาก ๆ จะให้ผลใกล้เคียงกับคลาสสิก เป็นไปตามหลักแห่งการสมนัย (The correspondence principle)



รูปที่ ๙.10 แสดงความหนาแน่นของความน่าจะเป็นเปรียบเทียบระหว่างตัวสั่นฮาร์โมนิกควอนตัม (เส้นทึบ) กับคลาสสิก (เส้นปละ) (n = 0, 1, 2, 3, 4)

9.3) **ตัวหมุนเกร็ง** (The Rigid Rotator)

ทฤษฎีของตัวหมุนเกร็งในเทศะจะมีประโยชน์ในการนำไปใช้อธิบาย สเปกตรัมของโมเลกุลอะตอมคู่เมื่อคิดในลักษณะอุดมคติ โดยพิจารณาว่าโมเลกุลประกอบด้วยสองอะตอมต่อกันอย่างคงตัว คือระยะห่างจะคงที่ตลอดการหมุนไม่มีเปลี่ยนแปลง เราไม่สนใจการยืดตัวหดตัวของโมเลกุล จึงได้เรียกตัวหมุนเกร็ง พิจารณารูปที่ 9.11

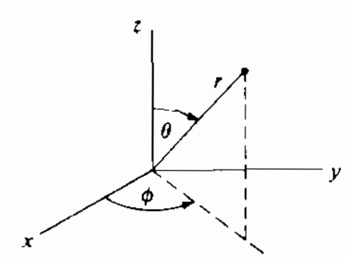


รูปที่ 9.11 โมเลกุลอะตอมคู่ซึ่งมีระยะห่างคงที่

พิจารณา พลังงานจลน์ของอนุภาคในคลาสสิก

$$T = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2} m\left[\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2\right] \quad \ldots(9.56)$$

ต้องเปลี่ยนให้อยู่ในรูปโคออร์ดิเนตสเฟียริคอลโพล่าร์ (spherical polar coordinates r, θ, ϕ) ดูรูปที่ 9.12



รูปที่ 9.12 โคออร์ดิเนตสเฟียริคอลโพล่าร์

โดยที่

$$x = r \sin\theta \cos\phi$$

$$y = r \sin\theta \sin\phi$$

$$z = r \cos\theta$$

จากสมการ (9.56) เปลี่ยนใหม่จะได้

$$T = \frac{1}{2} m \left[\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + r^2 \left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2 + r^2 \sin^2\theta \left(\frac{d\phi}{dt}\right)^2 \right] \quad ...(9.57)$$

เนื่องจากเรากำหนดว่า ไม่มีการยืดตัวหดตัว นั่นคือ r คงที่ ทำให้ $\frac{dr}{dt} = 0$ สมการ (9.57) จะลดรูปลงเป็น

$$T = \frac{1}{2} mr^2 \left[\left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2 + \sin^2\theta \left(\frac{d\phi}{dt}\right)^2 \right] \quad ...(9.58)$$

ตัวหมุนเกร็งมี 2 อนุภาค m_1 และ m_2 หมุนรอบจุดศูนย์กลางของมวลที่มีระยะห่าง - r_1 และ r_2 ซึ่งคงที่ตามลำดับ พลังงานจลน์ทั้งหมดจะเป็นผลบวกของพลังงานจลน์ของแต่ละอนุภาค กรณีที่มีการหมุนจะไม่มีพลังงานศักย์ (V = 0) เพราะฉะนั้นพลังงานรวมทั้งหมดก็คือ พลังงานจลน์ทั้งหมดนั่นเอง

$$E = T_1 + T_2 = \frac{1}{2}(m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2) \left[\left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2 + \sin^2\theta \left(\frac{d\phi}{dt}\right)^2 \right] \quad ...(9.59)$$

เนื่องจาก $m_1 r_1 = m_2 r_2$ และ $r_0 = r_1 + r_2$ จะได้ว่า

$$r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r_0 \quad ....(9.60)$$

และ

$$m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = m_1 r_1 r_1 + m_2 r_2 r_2 = m_1 r_1 r_1 + m_1 r_1 r_2$$

$$= m_1 r_1 (r_1 + r_2) = m_1 r_1 r_0 \quad ....(9.61)$$

แทนค่า r_1 จากสมการ (9.60) ลงในสมการ (9.61) จะได้

$$m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = m_1 r_1 r_0 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r_0^2 \quad ....(9.62)$$

ถ้าให้ I = โมเมนต์ของความเฉื่อย (moment of inertia) เพราะฉะนั้น

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \mu_0 r_0^2 \quad ....(9.63)$$

เมื่อ μ เป็นมวลลด $= \dfrac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

เปลี่ยนสมการ (9.59) ให้อยู่ในเทอมของ I จะได้

$$E = \frac{I}{2}\left[\left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2 + \sin^2\theta\left(\frac{d\varnothing}{dt}\right)^2\right] \qquad .....(9.64)$$

พิจารณาสมการ (9.64) จะเห็นว่า ตัวหมุนเกร็ง มีลักษณะเหมือนอนุภาคเดี่ยวที่มีมวล I หมุนรอบตัวเองรัศมีหนึ่งหน่วย มี 2 ดีกรีของความอิสระ (degree of freedom, θ และ ϕ) ลักษณะของคลาสสิกนี้จะมีส่วนทำให้การแก้ปัญหาทางควอนตัมของตัวหมุนเกร็งสะดวกยิ่งขึ้น แต่จะพบว่าพลังงานค่าไอเกนที่ได้จากกลศาสตร์ควอนตัมต่างไปจากพลังงานคลาสสิกที่คำนวณมา

ตัวดำเนินการฮามิลโตเนียน ในโคออร์ดิเนต สเฟียริคอลโพล่าร์ จะมีลักษณะเป็น

$$H = \frac{-h^2}{8\pi^2 m}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varnothing^2}\right]+V$$

เมื่อนำไปกระทำการบนฟังก์ชั่นคลื่น จะได้สมการของโชร์ดิงเจอร์ เป็น

$$\left(\frac{-h^2}{8\pi^2 m}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varnothing^2}\right]+V\right)\Psi = E\Psi$$

.....(9.65)

เนื่องจากถือว่า ตัวหมุนเกร็งมีลักษณะเป็นอนุภาคเดียว มีมวล I เมื่อ $r = r_0 = 1$ (เพราะว่า $I = \mu r^2 = \mu$) และมีพลังงานศักย์ $V = 0$ สมการ (9.65) จะลดรูปลงเหลือ

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 I}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Psi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\Psi}{\partial\varnothing^2}\right] = E\Psi \qquad ....(9.66)$$

จะเห็นว่ามีตัวแปรที่ไม่ขึ้นต่อกันอยู่ 2 ตัวคือ θ และ ϕ เราจึงแก้สมการ (9.66) โดยวิธีการแยกตัวแปร โดยหาคำตอบฟังก์ชั่นคลื่น $\Psi(\theta, \phi)$ ในรูปของผลคูณของฟังก์ชั่นต่างกัน 2 ฟังก์ชั่น คือ $\Theta(\theta)$ ขึ้นอยู่กับ θ เท่านั้น และ $\Phi(\phi)$ ขึ้นอยู่กับ ϕ เท่านั้น เพราะฉะนั้นสมมุติให้

$$\Psi(\theta,\varnothing) = \Theta(\theta)\Phi(\varnothing) \qquad .....(9.67)$$

ฟังก์ชั่น $\Theta(\theta)$ บรรยายการที่ Ψ แปรไปกับมุม θ ตามเส้นแวง (แนวตั้ง) บนทรงกลม โดยมี ϕ คงที่ ฟังก์ชั่น $\Phi(\phi)$ บรรยายการที่ Ψ แปรไปกับมุม ϕ ตามเส้นรุ้ง (แนวนอน) บนทรงกลมโดยมี θ คงที่

ดิฟเฟอเรนดิเอต Ψ สัมพัทธ์กับ θ และ ϕ ตามลำดับจะได้

$$\frac{\partial\Psi}{\partial\theta} = \frac{\Phi d\Theta}{d\theta} \quad , \quad \frac{\partial\Psi}{\partial\phi} = \frac{\Theta d\Phi}{d\phi}$$

หลังจากแทนค่าเหล่านี้ในสมการ (9.66) แล้วคูณตลอดด้วย $\Theta\Phi\sin^2\theta$ จะได้

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 I}\left[\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right) + \frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\phi^2}\right] = E\sin^2\theta$$

จัดรูปสมการใหม่ได้เป็น

$$\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right) + \frac{8\pi^2 IE}{h^2}\sin^2\theta = -\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} \quad \ldots.(9.68)$$

สมการ (9.68) จะถูกต้องได้ต่อเมื่อทั้งสองข้างของสมการจะต้องเท่ากับค่าคงที่ค่าเดียวกัน เพราะว่าแต่ละข้างของสมการเป็นฟังก์ชั่นของตัวแปรต่างกัน เรากำหนดให้ค่าคงที่นั้น $= m_\ell^2$ เพราะฉะนั้น

ด้านขวามือ

$$-\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = m_\ell^2$$

นั่นคือ

$$\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = -m_\ell^2\Phi \quad \ldots..(9.69)$$

ด้านซ้ายมือ

$$\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right) + \frac{8\pi^2 IE}{h^2}\sin^2\theta = m_\ell^2$$

หารตลอดด้วย $\sin^2\theta$ แล้วจัดรูปใหม่จะได้

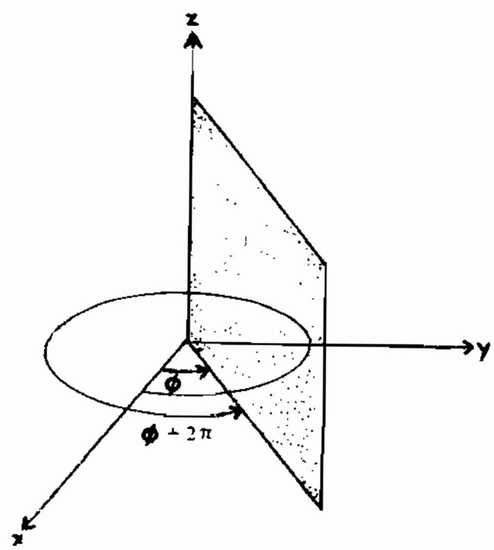
$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right) + \left[\frac{8\pi^2 IE}{h^2} - \frac{m_\ell^2}{\sin^2\theta}\right]\Theta = 0 \quad \ldots(9.70)$$

สมการ (9.69) เป็นสมการดิฟเฟอเรนเชียลธรรมดา สำหรับฟังก์ชั่นเดียวของตัวแปรเดียว จะมีคำตอบเป็น

$$\Phi(\phi) = c.\exp(\pm i m_\ell \phi) \qquad .....(9.71)$$

โดยที่ c เป็นค่าคงที่ของการอินติเกรต และจากเงื่อนไขของฟังก์ชั่นคลื่นที่ต้องมีค่าเดียว ณ จุดที่กำหนดในเทศะ Φ ซึ่งเป็นองค์ประกอบหนึ่งของฟังก์ชั่นคลื่น Ψ จะต้องเป็นไปตามเงื่อนไขด้วย จากรูปที่ 9.13 จะเห็นว่า ϕ และ $\phi + 2\pi$ ต่างก็ระบุระนาบเดียวกัน เพราะฉะนั้นจะได้ว่า

$$\Phi(\phi) = \Phi(\phi + 2\pi) \qquad .....(9.72)$$



รูปที่ 9.13 มุม ϕ และ $\phi + 2\pi$ ซึ่งระบุระนาบเดียวกัน

เพราะฉะนั้นจะได้ $c.\exp(\pm i m_\ell \phi) = c.\exp(\pm i m_\ell [\phi + 2\pi]) \qquad ....(9.73)$

เพื่อที่จะให้สมการ (9.73) เป็นจริง ต้องให้ $\exp(\pm 2\pi i m_\ell) = 1$ และนั่นคือ m_ℓ จะต้องเป็นศูนย์ หรือเลขจำนวนเต็มบวกหรือลบ คือ $m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, ...$ เรียก m_ℓ นี้ว่า จำนวนควอนตัม (quantum number)

ค่าคงที่ c หาได้โดยการทำให้ Φ มีค่าปกติ (normalization) จะได้ $c = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$
เพราะฉะนั้นฟังก์ชั่นไอเกนที่ทำให้ปกติแล้ว จากสมการ (9.71) จะเป็น

$$\Phi(\emptyset) \quad \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im_\ell \emptyset) \qquad \ldots .(9.74)$$

โดยที่ $\quad m_\ell \quad = \quad 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots$

กลับมาพิจารณาสมการ (9.70) สำหรับ θ (θ) ซึ่งจะมีคำตอบที่ค่อนข้างซับซ้อนในเทอมของโพลีโนเมียลที่เรียกว่า ฟังก์ชั่นเลอจองสมทบ (associated Legendre function) ถ้าเราให้ $\frac{8\pi^2 IE}{h^2} = \ell(\ell+1)$ โดยที่ ℓ เป็นค่าคงที่จำนวนเต็มมีค่า $\geqslant |m_\ell|$ สมการ (9.70) จะได้เป็น

$$\frac{d^2\theta}{d\theta^2} + \frac{\cos\theta}{\sin\theta}\frac{d\theta}{d\theta} + \left[\ell(\ell+1) - \frac{m_\ell^2}{\sin^2\theta}\right]\theta = 0 \qquad \ldots ..(9.75)$$

เปลี่ยนตัวแปร $\cos\theta = x$ จะได้ $\frac{d}{d\theta} = -\sin\theta \frac{d}{dx}$, $\frac{d^2}{d\theta^2} = \left(\sin^2\theta \frac{d^2}{dx^2} - \cos\theta \frac{d}{dx}\right)$ สมการ (9.75) จะเปลี่ยนเป็น

$$(1-x^2)\frac{d^2\theta}{dx^2} - 2x\frac{d\theta}{dx} + \left[\ell(\ell+1) - \frac{m_\ell^2}{1-x^2}\right]\theta = 0 \quad \ldots .(9.76)$$

สมการ (9.76) คือรูปของสมการคณิตศาสตร์ ที่เรียกว่า สมการของเลอจอง (Legendre's equation) ดังนั้นคำตอบของสมการนี้จะมีเทอมของโพลีโนเมียลเลอจองสมทบ $P_\ell^{|m_\ell|}(x)$ หรือ $P_\ell^{m_\ell}(\cos\theta)$ อยู่ด้วย โดยการทำให้ θ ปกติ จะได้คำตอบของสมการ (9.76) เป็น

$$\theta(\theta) = \sqrt{\frac{2\ell+1}{2} \cdot \frac{(\ell-|m_\ell|)!}{(\ell+|m_\ell|)!}}\, P_\ell^{|m_\ell|}(\cos\theta) \quad \ldots .(9.77)$$

เมื่อได้คำตอบของแต่ละฟังก์ชั่นแล้ว จากสมการ (9.74) และ (9.77) จะได้ฟังก์ชั่นคลื่นรวม Ψ ของตัวหมุนเกร็ง $\Psi(\theta,\emptyset) = \theta(\theta)\Phi(\emptyset)$ เป็น

$$\Psi(\theta,\emptyset) = \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}\,\frac{(\ell-|m_\ell|)!}{(\ell+|m_\ell|)!}}\, P_\ell^{|m_\ell|}(\cos\theta).\exp(im_\ell\emptyset) \ldots (9.78)$$

จากการกำหนดให้ $\frac{8\pi^2 IE}{h^2} = \ell(\ell+1)$ ทำให้เราได้ค่าไอเกน E เป็น

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 I}\ell(\ell+1) \qquad \ldots.(9.79)$$

เมื่อ $\ell = 0, 1, 2, \ldots..$

โดยที่มีเงื่อนไขว่า $\ell \geqslant |m_\ell|$ นั่นคือ ถ้า $\ell = 0, 1, 2, \ldots.., n-1$ แล้ว $m_\ell = -\ell, -\ell+1, \ldots..$ $0, 1, 2, 3, \ldots.. +\ell-1, +\ell$

ในกรณีโมเลกุลอะตอมคู่ มักใช้ค่า J แทน ℓ หมายถึงจำนวนควอนตัมการหมุน (rotational quantum number) สมการ (9.79) จะเขียนใหม่เป็น

$$E = J(J+1)\frac{h^2}{8\pi^2 I} \quad (J=0,1,2,\ldots) \qquad \ldots.(9.80)$$

สิ่งที่น่าพิจารณาก็คือในตัวหมุนเกร็งนี้จะมีสภาพดีเจนเนอเรต (degenerate) หรือไม่ จะเห็นได้ว่า ค่าพลังงานขึ้นกับค่า J เท่านั้น ในขณะที่ฟังก์ชันคลื่นขึ้นกับ J และ m_ℓ และแต่ละค่าของ J สามารถมีค่า m_ℓ ได้ 2J + 1 ค่าในช่วง −J ถึง +J หรืออีกนัยหนึ่ง ในแต่ละค่าของ J จะให้ค่า E ค่าเดียว แต่จะมีฟังก์ชันไอเกนที่ต่างกันเท่ากับจำนวนของ m_ℓ คือมีได้ 2J + 1 ฟังก์ชัน นั่นก็หมายความว่า ที่ค่า J ค่าหนึ่ง ๆ จะมีดีกรีของดีเจนเนอเรซีเท่ากับ 2J + 1 อธิบายให้ชัด ๆ ก็คือ มีฟังก์ชันไอเกน 2J + 1 ฟังก์ชันที่ให้ค่าไอเกนเท่ากัน และฟังก์ชันไอเกน 2J + 1 นี้ก็คือจำนวนดีกรีของดีเจนเนอเรซีนั่นเอง

ประโยชน์จากการศึกษาสมการฟังก์ชันไอเกนในระบบต่าง ๆ ดังกล่าวมานี้จะนำไปใช้แก้ปัญหาในอะตอมไฮโดรเจนและอะตอมอื่น ๆ ได้สะดวกยิ่งขึ้น

แบบฝึกหัดบทที่ 9

1. จงคำนวณดีเจนเนอเรซี่ของ 3 ระดับพลังงานแรกของอนุภาคที่เคลื่อนที่ในกล่องสี่เหลี่ยมลูกบาศก์
2. จงคำนวณระดับพลังงานที่ $n = 1$ และ $n = 2$ ของอิเล็กตรอนที่บรรจุในกล่อง 1 มิติกว้าง 0.5 nm. โดยคำนวณเป็น $kcal.mol^{-1}$ และถ้าอิเล็กตรอนถูกเปลี่ยนแปลงจากระดับ $n = 2$ ไป $n = 1$ ความยาวคลื่นของรังสีที่คายออกมาจะเป็นเท่าไร
3. จงแสดงว่า อนุภาคที่เคลื่อนที่ในกล่อง 1 มิติ ที่มีความยาว a ฟังก์ชั่นไอเกน Ψ ที่สมนัยกับค่าไอเกนพลังงานที่แตกต่างกัน จะเป็น Ψ ที่ออร์โธโกนอลกัน โดยยกตัวอย่างใน 2 ระดับพลังแรก $(n = 1, n = 2)$

$$\int_0^a \Psi_1 \Psi_2 \, dx = 0$$

4. จงแสดงว่า $\sin\theta$ และ $\cos\theta$ เป็นฟังก์ชั่นออร์โธโกนอลกัน ในช่วง $0 \leqslant \theta \leqslant 2\pi$ โดยแสดงว่า

$$\int_0^{2\pi} \sin\theta \cos\theta \, d\theta = 0$$

กำหนดให้ $\sin A \cos B = \frac{1}{2}[\sin(A+B)+\sin(A-B)]$

5. กรณีที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่อยู่ในกล่อง 1 มิติ ยาว 10 nm. จงคำนวณจำนวนระดับพลังงานที่อยู่ระหว่าง 9 และ 10 eV.
6. ฟังก์ชั่นคลื่นของอนุภาคที่เคลื่อนที่อยู่ระหว่าง 0 ถึง a ในกล่อง 1 มิติ กำหนดให้เป็น

$$\Psi_n = \left(\frac{2}{a}\right)^{\frac{1}{2}} \sin \frac{n\pi x}{a}$$

จงคำนวณหาโอกาสที่จะพบอนุภาค ในช่วงกลางของกล่องที่แบ่งเป็น 3 ส่วนเท่า ๆ กัน (คือระหว่าง $x = \frac{a}{3}$ ถึง $x = \frac{2a}{3}$) ในกรณีที่สถานะควอนตัม (quantum state) $n = 1, n = 2$ และ $n = 3$

7. สมมติว่ามีอะตอมเส้นผ่าศูนย์กลาง 10^{-15} m. บรรจุอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ในลักษณะ 1 มิติกว้าง 10^{-15} m. จงคำนวณหาพลังงานจุดศูนย์ และเมื่อได้ผลแล้ว ท่านจะสรุปผลได้อย่างไรเกี่ยวกับอิเล็กตรอนที่อยู่ในอะตอมนั้น

8. **จงแสดงฟังก์ชั่นคลื่น Ψ_0 และ Ψ_1 ของตัวสั่นฮาร์โมนิก** เมื่อแทนในสมการโชร์ดิงเจอร์ ข้างล่างนี้แล้ว

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{d^2\Psi}{dx^2}+\frac{1}{2}kx^2\Psi = E\Psi \qquad (k=4\pi^2 m\nu^2)$$

คำตอบที่ได้คือ $E_0 = \frac{1}{2}h\nu$ และ $E_1 = h\nu$ ตามลำดับ สุดท้าย

จงแสดงว่า 2 ฟังก์ชั่นคลื่นนี้ออร์โธโกนอลกัน

9. จงอธิบายว่าเพราะเหตุใด ในตัวสั่นฮาร์โมนิก พลังงานจุดศูนย์จึงต้องใช้หลักความไม่แน่นอนของไฮเซนเบอร์ก

10. จงแสดงว่า ถ้า Ψ_1 และ Ψ_2 เป็นฟังก์ชั่นไอเกนที่ดีเจนเนอเรต ในสมการโชร์ดิงเจอร์ $H\Psi = E\Psi$ แล้ว $a\Psi_1 + b\Psi_2$ จะเป็นฟังก์ชั่นไอเกนด้วย เมื่อ a และ b เป็นค่าคงที่