ตอนที่สาม
เคมีควอนตัม

บทที่ 7
กลศาสตร์คลาสสิกกับทฤษฎีควอนตัมเก่า
(Classical Mechanics and The Old Quantum Theory)

ในการศึกษากลศาสตร์ควอนตัมซึ่งศึกษาถึงระบบของอนุภาคเล็ก ๆ เช่น อิเล็กตรอนได้มีวิวัฒนาการมาจากกลศาสตร์คลาสสิก (classical mechanics) ซึ่งมีพื้นฐานของกฎการเคลื่อนที่ของนิวตันและพัฒนาต่อมาโดยลาแกรนจ์ (Lagrange) และฮามิลตัน (Hamilton) ดังนั้นความคิดและผลการทดลองทั้งหลายยังมีความเกี่ยวข้องกันอยู่ เช่น โมเมนตัม ตำแหน่ง เวลาและพลังงาน เป็นต้น จึงจำเป็นที่ต้องกล่าวถึงกลศาสตร์คลาสสิกบ้างเล็กน้อย

7.1) กลศาสตร์คลาสสิก

7.1.1) **ระบบโคออร์ดิเนต** (Coordinate systems) ในกลศาสตร์คลาสสิกการเคลื่อนที่ของอนุภาคหาได้จากกฎการเคลื่อนที่ของนิวตัน ซึ่งเขียนได้ในลักษณะ

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

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

ความมุ่งหมายในการใช้โคออร์ดิเนตก็เพื่อความเหมาะสมที่จะใช้อธิบายจุด เส้นโค้ง หรือพื้นผิวในที่ว่าง ระบบของโคออร์ดิเนตมีด้วยกันหลายชนิด ตัวอย่างเช่น 1) โคออร์ดิเนตคาร์ทีเซียนหรือเรคแทนกิวลาร์ (Cartesian or rectangular coordinates), 2) โคออร์ดิเนตสเฟียริคอลโพล่าร์ (spherical polar coordinates), 3) โคออร์ดิเนตไซลินดริคอล (cylindrical coordinates), และ 4) โคออร์ดิเนตคอนโฟคอล อิลลิปซอยดอล (confocal ellipsoidalcoordinates) การเลือกใช้โคออร์ดิเนตแบบใดก็ขึ้นกับปัญหาที่จะแก้ ปัญหาบางอย่างไม่เหมาะสมที่จะใช้โคออร์ดิเนตคาร์ทีเซียน เช่น การเคลื่อนที่ของดาวเคราะห์ต่าง ๆ ถ้าใช้โคออร์ดิเนตสเฟียริคอลโพล่าร์จะง่ายกว่า เราก็ต้องเลือกให้เหมาะสม อย่างไรก็ดี การใช้โคออร์ดิเนตแบบใดก็จะต้องให้ผลออกมาลักษณะเดียวกัน

ส่วนใหญ่ปัญหาในกลศาสตร์ควอนตัม มักจะต้องคำนวณหาอินทีกรอล (integrals) ในเทศะ (space) ทั้งหมด ซึ่งจำเป็นต้องทราบปริมาตรดิฟเฟอเรนเชียล, $d\tau$ ในโคออร์ดิเนตแต่ละชนิด เช่น ในคาร์ทีเซียน

$$d\tau = dxdydz \quad -\infty < x < +\infty$$
$$-\infty < y < +\infty$$
$$-\infty < z < +\infty$$

ในสเฟียริคอลโพล่าร์

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

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

$$F_i = -\nabla_i V \qquad .....(7.1)$$

เพื่อแสดงว่าคำจำกัดความ 2 แบบนี้เหมือนกัน ลองพิจารณาถึงกรณีอนุภาคเดี่ยวเคลื่อนที่ใน 1 มิติให้เป็นทิศทาง x ตามกฎข้อที่ 2 ของนิวตันคือ

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

สมการ (7.1) เขียนใหม่ได้เป็น

$$F_x = -\frac{dV(x)}{dx} \qquad ....(7.3)$$

สมการ (7.2) เท่ากับ สมการ (7.3) เพราะฉะนั้น

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

อินติเกรตสมการ (7.4)

$$-\int\frac{dV(x)dx}{dx} = -\int dV = m\int\frac{d\dot{x}}{dt}dx$$

$$= m\int d\dot{x}\frac{dx}{dt} = m\int\dot{x}d\dot{x}$$

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

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

หรือ $$T + V = c \quad \ldots\ldots(7.5)$$

โดยที่ C เป็นค่าคงที่ของการอินติเกรต ดังนั้นผลรวมของพลังงานศักย์และพลังงานจลน์มีค่าคงที่ไม่ขึ้นกับเวลา และตรงกับคำจำกัดความในสมการ (7.1) ด้วย

7.1.3) **สมการของลาแกรนจ์** (Lagrange's equations) สมการการเคลื่อนที่ของนิวตันจะแก้ได้ง่ายในระบบที่ใช้โคออร์ดิเนตคาร์ทีเซียน ถ้าหากไปใช้โคออร์ดิเนตอื่น ๆ จะยุ่งยาก ดังนั้นจึงได้มีผู้คิดสมการการเคลื่อนที่ในเทอมของโคออร์ดิเนตทั่ว 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 ลาแกรนจ์ และฮามิลตัน กรณีมีอนุภาค N อนุภาค จะมี 3N โคออร์ดิเนต เมื่อใช้ในเทอมของโคออร์ดิเนตทั่ว ๆ ไป (q_i) ก็จะเป็น $q_1 \ldots\ldots q_{3N}$ พิจารณากฎข้อที่ 2 ของนิวตัน

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

การแปรตามโคออร์ดิเนตของ x อาจเขียนให้อยู่ในเทอมของการแปรตามโคออร์ดิเนตของ q ในลักษณะที่สัมพันธ์กันดังนี้

$$dx_i = \sum_j \frac{\partial x_i}{\partial q_j} dq_j \qquad .....(7.7)$$

งานที่เกิดขึ้นของระบบทุกโคออร์ดิเนตจะเป็น

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

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

สมการ (7.8) จะกลายเป็น

$$dW = \sum_j Q_j dq_j \qquad ....(7.9)$$

ถ้าแทน F_i จากสมการ (7.6) ลงในสมการ (7.8) จะได้

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

สมการ (7.9) เท่ากับสมการ (7.10)

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

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

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

ด้านซ้ายมือของสมการอาจทำให้อยู่ในรูปธรรมดามากขึ้น โดยพิจารณาสมการ (7.7) อาจเขียนเป็น

$$\frac{dx_i}{dt} = \sum_j \frac{\partial x_i}{\partial q_j} \frac{dq_j}{dt} \qquad \ldots.(7.13)$$

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

$$\frac{\partial \dot{x}_i}{\partial \dot{q}_k} = \frac{\partial x_i}{\partial q_k} \qquad \ldots.(7.14)$$

และ

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial x_i}{\partial q_k} = \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial q_k} \qquad \ldots.(7.15)$$

เทียบกับสมการ (7.13) จะได้

$$\frac{\partial \dot{x}_i}{\partial q_k} = \sum_j \frac{\partial}{\partial q_k} \frac{\partial x_i}{\partial q_j} \frac{dq_j}{dt} \qquad \ldots.(7.16)$$

และ

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial x_i}{\partial q_k} = \sum_j \frac{\partial}{\partial q_j} \frac{\partial x_i}{\partial q_k} \frac{dq_j}{dt} \qquad \ldots.(7.17)$$

จากสมการที่ (7.12) ด้านซ้ายมือ ถ้าเขียนเป็น

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

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

$$\sum_i m_i \frac{d^2 x_i}{dt^2} \frac{\partial x_i}{\partial q_j} = \sum_i m_i \frac{d}{dt} \left(\frac{dx_i}{dt} \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial \dot{q}_j}\right) - \sum_i m_i \frac{dx_i}{dt} \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial q_j}$$

$$= \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial}{\partial \dot{q}_j}\left[\sum_i \frac{1}{2} m_i \left(\frac{dx_i}{dt}\right)^2\right]\right) - \frac{\partial}{\partial q_j}\left[\sum_i \frac{1}{2} m_i \left(\frac{dx_i}{dt}\right)^2\right]$$

$$= \frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_j} - \frac{\partial T}{\partial q_j} \qquad \ldots (7.19)$$

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

สมการ (7.19) เท่ากับสมการ (7.12) เพราะฉะนั้น

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

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

แทนค่า Q_j ในสมการ (7.20)

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

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

เนื่องจาก V เป็นฟังก์ชั่นของโคออร์ดิเนตอย่างเดียว สมการ (7.21) สามารถเขียนให้ง่ายขึ้นในเทอมของฟังก์ชั่น L = T−V จะได้

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

(เทอมแรกแทน T = L ได้ เพราะว่าเป็นฟังก์ชั่นของความเร็ว q_i)

L เรียกว่า ฟังก์ชั่นลาแกรนเจียนของระบบ สมการ (7.22) เรียกว่า สมการการเคลื่อนที่ของลาแกรนเจียน ซึ่งใช้กับระบบที่มีโคออร์ดิเนตแบบใดก็ได้ ตัวอย่างเช่น พิจารณาการเคลื่อนที่แบบซิมเปิลฮาร์โมนิกส์ (simple homonics)

เมื่อให้ $q_j = x$

และ $\dot{q}_j = \dot{x}$

จาก $T = \frac{1}{2} m\dot{x}^2$

$v = \frac{1}{2} kx^2$

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

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

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

เพราะฉะนั้น $m\ddot{x} = -kx$

ผลลัพท์ที่ได้ตรงกับผลที่ได้จากกฎข้อที่ 2 ของนิวตัน

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

$$P_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \qquad \ldots (7.23)$$

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

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

จากสมการ (7.22) และ (7.23) จะได้

$$\frac{\partial L}{\partial q_i} = \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = \dot{p}_i \qquad . \quad (7\ 25$$

เพราะฉะนั้นสมการ (7.24) จะเปลี่ยนเป็น

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

เนื่องจาก $d(\sum_i p_i \dot{q}_i) = \sum_i (p_i d\dot{q}_i + \dot{q}_i dp_i) \qquad \ldots(7.27)$

สมการ (7.27) ลบด้วยสมการ (7.26) จะได้

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

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

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

เขียนในรูปของฟังก์ชั่นของ p_i และ q_i โดยอนุพันธ์ย่อย (partial derivative)

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

สมการ (7.29) คือ สมการการเคลื่อนที่ของฮามิลตัน โดยที่ H เป็นฟังก์ชั่นของโมเมนตัม 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

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

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

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

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

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

$$H = 2T - T + V = T + V \qquad \ldots.(7.32)$$

นั่นคือฟังก์ชั่นฮามิลโตเนียนเท่ากับพลังงานทั้งหมดของระบบ คือ ผลบวกของพลังงานจลน์และพลังงานศักย์นั่นเอง

7.1.5) **สมมติฐานเบื้องต้นของกลศาสตร์คลาสสิก** แบ่งออกได้เป็นข้อ ๆ ดังนี้

ก) ไม่มีข้อจำกัดเกี่ยวกับความแม่นยำในการวัดตัวแปรพลวัต (dynamical variables) ไม่ว่าหนึ่งตัวหรือมากกว่าหนึ่งก็ตาม คือวัดได้แม่นยำ นอกจากข้อจำกัดของเครื่องมือเท่านั้น

ข) ไม่มีข้อจำกัดเกี่ยวกับจำนวนของตัวแปรพลวัต คือ สามารถวัดได้พร้อม ๆ กันอย่างแม่นยำ

ค) เพราะว่าความเร็วเปลี่ยนแปลงอย่างต่อเนื่องกับเวลา ทำให้พลังงานจลน์เปลี่ยนแปลงอย่างต่อเนื่องไปด้วย นั่นก็คือ ไม่มีข้อจำกัดเกี่ยวกับค่าของตัวแปรพลวัต คือ จะมีค่าเท่าไรก็ได้

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

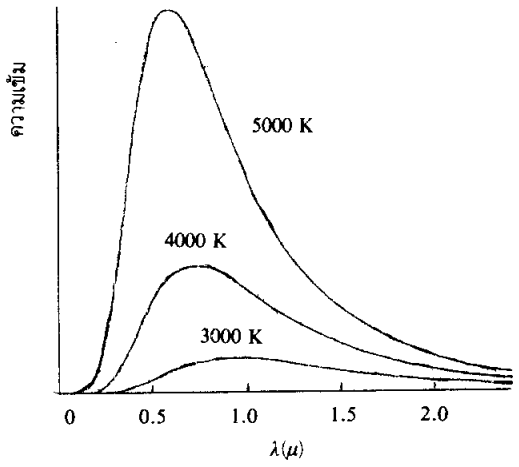
7.2) **จุดเริ่มของทฤษฎีควอนตัม** (Origins of The Quantum Theory)

ในตอนสิ้นสุดศตวรรษที่ 19 มีปรากฏการณ์บางอย่างที่กลศาสตร์คลาสสิกอธิบายให้ถูกต้องไม่ได้ เช่น การแผ่รังสีของวัตถุดำ ปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กตริก และอะตอมมิกสเปกตร้า เป็นต้น นักวิทยาศาสตร์จึงเริ่มเปลี่ยนจากการอธิบายในเชิงกลมาเป็นการอธิบายโดยใช้คณิตศาสตร์ เมื่อ มักซ์ พลางค์ (Max Planck) ได้ตั้งทฤษฎีควอนตัมขึ้นในปี ค.ศ. 1900 เพื่อใช้อธิบายปัญหาบางประการที่เกิดจากการศึกษาเรื่องการแผ่รังสี ในหัวข้อต่อไปนี้จะกล่าวถึงการทดลอง การอธิบายโดยใช้กลศาสตร์คลาสสิกล้มเหลวอย่างไร และการใช้ทฤษฎีควอนตัมมาอธิบายได้ผลดีเช่นไร ซึ่งนับเป็นจุดเริ่มของทฤษฎีควอนตัม

7.2.1) **การแผ่รังสีของวัตถุดำ** (Black-body radiation)

ถ้าวัตถุถูกทำให้ร้อน มันจะคายรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าออกมา ขณะที่อุณหภูมิยังไม่สูงมากนัก รังสีที่แผ่ออกมาส่วนใหญ่จะมีพลังงานอยู่ในบริเวณความถี่ต่ำ เช่น อินฟาเรด (IR) มีความยาวคลื่นมากซึ่งตามองไม่เห็น แต่จะรู้สึกร้อน เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ความยาวคลื่นจะลดลง ความถี่สูงขึ้น จนกระทั่งประมาณ 600°C จะเริ่มมองเห็นเป็นสีแดง ถ้าเพิ่มอุณหภูมิต่อไป จะเปลี่ยนจากแดงไปเป็นเหลือง จนกระทั่งถึง 2000°C จะมองไม่เห็น ช่วงนี้เป็นรังสีอุลตราไวโอเลต (UV)

ในระบบอุดมคติจะใช้แบบจำลองโดยสมมติให้วัตถุที่ใช้ศึกษาเป็นชนิดที่ดูดและคายรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าได้ดีที่สุด ซึ่งก็คือวัตถุดำ หมายถึง วัตถุที่มีสมบัติของวัตถุดำนั่นเอง มีสมบัติในการดูดคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าทุกชนิด และไม่สะท้อนรังสีใด ๆ ทั้งสิ้น เพราะฉะนั้นรังสีที่วัดได้ก็เป็นรังสีที่แผ่ออกมาจากวัตถุนั้นร้อยเปอร์เซนต์ ไม่มีส่วนที่สะท้อนจากที่อื่น ๆ เลย เช่น ดวงอาทิตย์ก็เป็นวัตถุดำ ถือว่ารังสีที่แผ่ออกมาไม่มีการสะท้อนจากดวงดาวอื่น ๆ ในทางปฏิบัติจะสร้างวัตถุดำโดยใช้ภาชนะกลวงภาชนะหนึ่งที่มีรูเล็ก ๆ 1 รูไว้ติดต่อถึงช่องว่างภายในจะมีรังสีผ่านเข้าทางรูนี้เข้าไปในช่องว่างและสะท้อนกลับไปกลับมาอยู่ภายในจนถูกดูดกลืนไปในภาชนะนั้น และรังสีที่ออกมาจากภาชนะผ่านรูเล็ก ๆ นี้จะเป็นตัวแทนของรังสีที่อยู่ภายใน ความเข้มของรังสีที่แผ่ออกมาจากรูจะแปรผันกับความยาวคลื่นที่อุณหภูมิต่าง ๆ ของภาชนะนั้น ผลการวิเคราะห์จากการทดลองด้วยการวัดรังสีที่ผ่านออกมาจากรูที่อุณหภูมิต่าง ๆ แสดงไว้ในรูปที่ 7.1

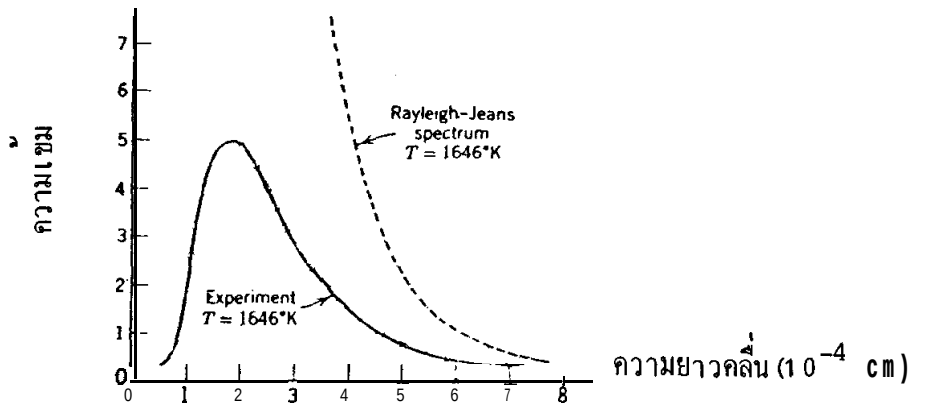


รูปที่ 7.1 การแจกแจงพลังงานของวัตถุดำตามผลการทดลอง

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

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

โดยเขาใช้ทฤษฎีของกลศาสตร์คลาสสิกมาอธิบายว่า แสงเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าถูกเปล่งออกมาเนื่องจากการสั่นสะเทือนของวัตถุที่มีประจุบวก และลบ เมื่อประจุไฟฟ้าสั่นก็จะแผ่รังสีออกมารอบตัว เนื่องจากการสั่นจะสั่นด้วย ความถี่เท่าใดก็ได้ พอพลังงานเปลี่ยนไปความถี่ก็จะเปลี่ยนไปด้วย ทำให้แสงที่แผ่ออกมามีความถี่ต่อเนื่อง และได้คำนวณความเข้มของแสงที่ความถี่ต่าง ๆ โดยหาจำนวนตัวสั่นสะเทือน (oscillator) ที่ความถี่นั้นเสียก่อน ปรากฏว่าได้ผลตามรูป 7.2 เส้นปละ



รูปที่ 7.2 เปรียบเทียบรังสีที่ช่วงความยาวคลื่นต่าง ๆ จากผลการทดลองกับทฤษฎีของเรลีห์กับจีนส์

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

$$u = \bar{E} . N_{\nu} \qquad \ldots.(7.33)$$

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

โดยที่ $$N_{\nu} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \qquad \ldots.(7.34)$$

เมื่อ c เป็นความเร็วของแสง

ทั้งเรลีห์และจีนส์ถือว่า คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าทางกลศาสตร์คลาสสิกมีพลังงาน = kT เมื่อ k เป็นค่าคงที่โบลตซ์แมนน์(Boltzmann constant) และ T เป็นอุณหภูมิสัมบูรณ์

เพราะฉะนั้น $\bar{E} = kT$ .....(7.35)

แทนค่า N_ν จากสมการ (7.34) กับ E จากสมการ (7.35) ลงในสมการ (7.33) จะได้

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

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

ปัญหานี้แก้ได้โดย มักซ์ พลางค์ (Max Planck) ในปี ค.ศ. 1900 เขาเลิกล้มความคิดของกลศาสตร์คลาสสิกที่ถือว่า พลังงานของตัวสั่นสะเทือน (oscillator) จะเป็นค่าใด ๆ ก็ได้ที่ต่อเนื่องกัน แต่เขาเสนอใหม่ว่า พลังงานที่ออกมาจากตัวสั่นสะเทือนจะมีค่าเป็นช่วง ๆ หรือเป็นก้อนเรียกว่า "ควอนตัม" แต่ละควอนตัมมีพลังงานขึ้นกับค่าความถี่ นั่นคือ 1 ควอนตัมมีค่าเท่ากับค่าคงที่ตัวหนึ่งคูณกับความถี่ ($h\nu$) ค่าคงที่นี้เรียกว่า ค่าคงที่ของพลางค์ (h) = 6.62620×10^{-34} J.S ตัวสั่นแต่ละตัวจะมีพลังงานไม่ต่อเนื่องแต่จะมีออกมาเป็นช่วง ๆ เป็นค่าพหุคูณของ $h\nu$ คือ

$$E = 0,\ h\nu,\ 2\ h\nu,\ 3\ h\nu, \ldots nh\nu$$

n มีค่าตั้งแต่ 0 - n และต้องเป็นเลขลงตัว เรียกว่าจำนวนควอนตัม (quantum number)

จากทฤษฎีของพลางค์จะได้พลังงานเฉลี่ยเป็น

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

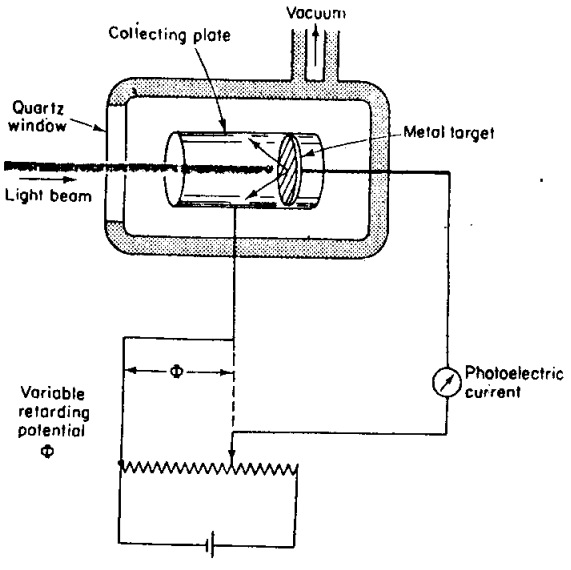
นำ $\bar{E}$ ที่ได้ใหม่นี้ไปแทนค่าในสมการ (7.33) จะได้

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

สมการนี้คำนวณออกมาให้ผลตรงกับการทดลอง จึงนับเป็นจุดเริ่มของทฤษฎีควอนตัมที่ทำให้เข้าใจถึงพลังงานแบบเป็นช่วง ๆ ซึ่งต่อมาไอน์สไตน์ก็พบว่าแสงก็มีลักษณะเป็นควอนตัมเช่นกัน ไม่เฉพาะแค่ตัวสั่นสะเทือนอย่างเดียว

7.2.2) **ปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กตริก** (The photoelectric effect)

ในปี 1887 ไฮน์ริช เฮิร์ทซ์ (Heinrich Hertz) ได้สังเกตพบว่าอิเล็กตรอนจะถูกปล่อยออกมาจากผิวโลหะได้เมื่อมีแสงตกกระทบและมีความยาวคลื่นที่เหมาะสมเรียกว่า ปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กตริก การที่อิเล็กตรอนถูกปล่อยออกมาจะขึ้นกับความถี่ ไม่ขึ้นกับความเข้ม เนื่องจากเวลาให้รังสีอุลตราไวโอเลตความเข้มมากน้อยแค่ไหนอิเล็กตรอนก็ถูกปล่อยออกมาได้ แต่ถ้าใช้รังสีอินฟราเรดจะไม่ได้ผลเลย แม้จะให้ความเข้มสูง ๆ ก็ตาม (ยกเว้น โลหะอัลคาไล เช่น K, Cs มีพลังงานไอโอไนเซชั่นต่ำ) เครื่องมือในการศึกษาปรากฏการณ์นี้แสดงไว้ในรูปที่ 7.3



รูปที่ 7.3 เครื่องมือสำหรับการศึกษาปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กตริก

ในรูปจะพิจารณาเห็นว่า เมื่อลำแสง (light beam) ตกกระทบแผ่นโลหะ (metal target) ซึ่งเป็นขั้วบวกจะมีอิเล็กตรอนหลุดจากผิวโลหะมาตกกระทบกับอิเล็กโตรดอีกอันหนึ่ง (collecting plate) ซึ่งต่อกับขั้วลบ ทำให้เกิดกระแสไหล เรียก กระแสโฟโตอิเล็กตริก (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 หรือว่าถ้าแสงที่มีความถี่สูงแต่ความเข้มต่ำมากก็ไม่น่าจะมีพลังงานเพียงพอที่ทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกมาจากผิวโลหะได้ นั่นคือ ทฤษฎีของกลศาสตร์คลาสสิกไม่สามารถอธิบายปรากฏการณ์นี้ได้เช่นกัน

ในปี 1905 ไอน์สไตน์ (Einstein) ได้เสนอทฤษฎีที่สามารถอธิบายปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กตริกนี้ได้และจากผลอันนี้ทำให้เขาได้รับรางวัลโนเบลในปี 1921 ไอน์สไตน์ได้นำเอาความคิดที่มักซ์พลางค์ เสนอไว้ก่อนหน้านี้ ที่บอกว่าพลังงานการแผ่รังสีที่ถูกส่งออกมาจะมีค่าไม่ต่อเนื่องแต่จะเป็นกลุ่ม ๆ ที่เรียกว่า ควอนตัม แต่พลางค์ไม่ได้คิดว่ามันแผ่ต่อเนื่องไปเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในอวกาศ ดังนั้นไอน์สไตน์จึงได้เสนอว่า แสงที่มีความถี่ค่าหนึ่งจะมีกลุ่มของพลังงานเป็นกลุ่ม ๆ เรียกว่า โฟตอน (photon) แต่ละกลุ่มเคลื่อนที่ด้วยความเร็วของแสง (c) 1 โฟตอนจะมีพลังงาน $h\nu$ และแผ่ไปในอวกาศได้ เมื่อมันตกกระทบผิวโลหะก็เปลี่ยนเป็นพลังงานของอิเล็กตรอน ทำให้อิเล็กตรอนสามารถถูกปล่อยออกมาจากผิวโลหะได้

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

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

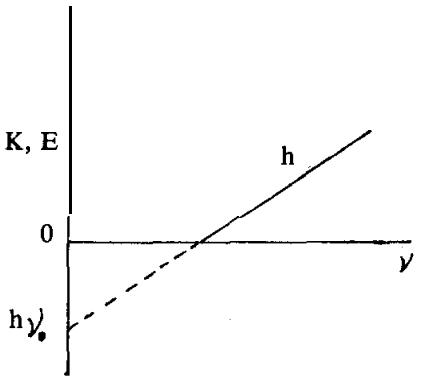
$$h\nu = W + \frac{1}{2}mv^2 \quad ....(7.40)$$

W = พลังงานน้อยที่สุดที่ทำให้อิเล็กตรอนหลุด $= h\nu_0$ นั่นคือ

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

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - h\nu_0 \quad .... (7.41)$$

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 ปรากฏการณ์คอมพ์ตัน (The Compton effect) คอมพ์ตันเป็นนักวิทยาศาสตร์ชาวอเมริกัน ได้รับรางวัลโนเบลจากผลงานชิ้นนี้ของเขาในปี 1927 ผลการทดลองของเขาแสดงให้เห็นว่าคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ามีสมบัติเป็นอนุภาคได้สมบูรณ์ เพราะไม่เพียงแต่โฟตอนจะมีพลังงานที่แน่นอน คือ $h\nu$ เท่านั้น แต่มันยังมีโมเมนตัมที่แน่นอนเหมือนอนุภาคที่มีมวลทุกประการและมีค่าเท่ากับ $\frac{h}{\lambda}$ โมเมนตัมของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าความถี่ค่าหนึ่งจะมีค่าเป็นพหุคูณของจำนวนเต็มของโมเมนตัมของโฟตอนเดี่ยว ๆ นั่นคือหมายความว่าทั้งพลังงานและโมเมนตัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าจะถูกควอนไทซ์นั่นเอง

ก่อนจะกล่าวถึงอะตอมมิกสเปกตร้าที่แสดงให้เห็นความล้มเหลวของกลศาสตร์คลาสสิกในการอธิบายปรากฏการณ์ของอนุภาคที่มีขนาดเล็ก จะกล่าวถึงทฤษฎีอะตอมในตอนต้น ๆ ก่อนเพื่อลำดับความคิดเกี่ยวกับโครงสร้างอะตอมในตอนแรก ๆ จนกระทั่งมีการนำทฤษฎีควอนตัมมาใช้อธิบายในตอนต่อมา

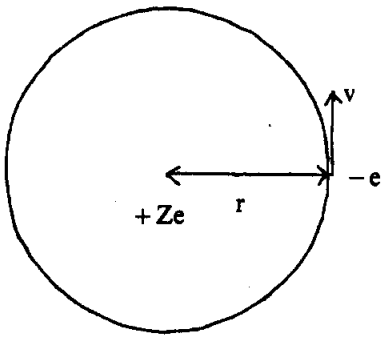
7.3) **ทฤษฎีอะตอมยุคแรก** (Early Atomic Theory)

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

7.3.1) **การทดลองของรัทเธอร์ฟอร์ด** (Rutherford's experiment)

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

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

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

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

แรงหนีศูนย์กลาง = $\frac{mv^2}{r}$ = แรงของการดึงในทิศทางตรงข้าม

$= +\frac{Ze^2}{r^2}$ .....(7.43)

พลังงานรวมของอิเล็กตรอน = พลังงานจลน์ + พลังงานศักย์

เพราะฉะนั้น $E = \frac{1}{2}mv^2 + (-\frac{Ze^2}{r})$ .....(7.44)

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

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

การที่พลังงานรวมของอิเล็กตรอนมีค่าเป็นลบ แสดงว่าพลังงานศักย์มากกว่าพลังงานจลน์ ทำให้อิเล็กตรอนถูกยึดอยู่ในอะตอมในลักษณะที่เรียกว่า bound particle พลังงานรวมเท่ากับ ½ ของพลังงานศักย์และเท่ากับพลังงานจลน์ที่มีค่าลบนั่นเอง อย่างไรก็ดีการที่อิเล็กตรอนจะวิ่งอยู่ในวงโคจรที่เสถียรจะต้องถูกเร่งตามทฤษฎีกลศาสตร์คลาสสิก ในขณะเดียวกันอิเล็กตรอนหรือประจุ

ที่ถูกเร่งจะสูญเสียพลังงานไปเรื่อย ๆ เพราะต้องคายรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าออกมาเมื่อมีความเร่ง เพราะฉะนั้นการที่มันสูญเสียพลังงานความเร่งจะลดลงเรื่อย ๆ จนในที่สุดมันจะวิ่งเข้าชนนิวเคลียส ซึ่งขัดแย้งกับความเป็นจริงเพราะว่าอะตอมจะเสถียรตลอดเวลานอกจากขณะเข้าทำปฏิกิริยาเท่านั้น การใช้ทฤษฎีกลศาสตร์คลาสสิกมาอธิบายปรากฏการณ์กับอะตอมจึงล้มเหลว เนื่องจากความเข้าใจว่าพลังงานที่อิเล็กตรอนคายออกมามีค่าต่อเนื่องตามทฤษฎีกลศาสตร์คลาสสิก ในขณะที่จริง ๆ แล้วอิเล็กตรอนจะคายพลังงานออกมาเป็นช่วง ๆ ซึ่งจะพบปรากฏการณ์นี้ในอะตอมมิก-สเปกตร้า และนีล บอร์ (Niel Bohr) ได้ใช้ทฤษฎีควอนตัมมาอธิบายได้ ซึ่งจะได้กล่าวต่อไป

7.3.2) **อะตอมมิก สเปกตร้า** (Atomic spectra)

เมื่ออะตอมถูกกระตุ้นมันจะแผ่รังสีออกมา การแผ่รังสีที่เกิดขึ้นจะมีสเปกตรัมที่ประกอบด้วยความยาวคลื่นเป็นบางค่าที่แน่นอน อะตอมของธาตุแต่ละชนิดจะมีเส้นสเปกตรัมพิเศษเฉพาะตัว ซึ่งผลอันนี้ทำให้สามารถวิเคราะห์องค์ประกอบของสารที่ไม่ทราบได้ ซึ่งเป็นหลักการของวิชาสเปกโตรสโคปีนั่นเอง

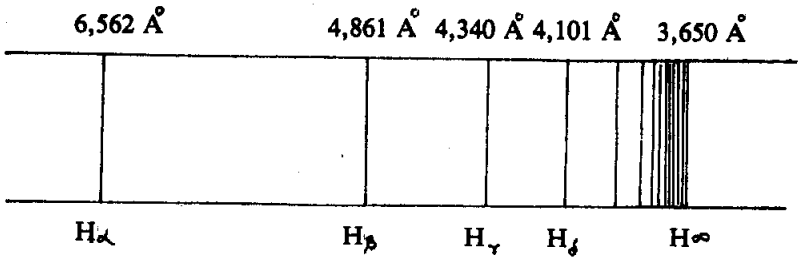
การศึกษาสเปกตรัมของอะตอมเริ่มตั้งแต่ปี ค.ศ. 1861 โดย เคอร์ ชอฟฟ์ (Kirchoff) และบุนเซน (Bunsen) เขาศึกษาสเปกตรัมของพวกโลหะแอลคาไล และในปี 1885 บาลเมอร์ - (Balmer) ชาวสวิสได้พบสเปกตรัมของอะตอมไฮโดรเจนเรียงกันเข้าสู่ขีดจำกัดอย่างมีระเบียบ และหาความยาวคลื่นได้อยู่ในช่วงของวิสิเบิ้ลกับอุลตราไวโอเลตย่านใกล้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

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{l^2} - \frac{1}{n^2}\right) \qquad \ldots(7.46)$$

n = เลขลงตัว ตั้งแต่ 3, 4, 5,.....∞

R_H = ค่าคงที่ของริดเบอร์ก (Rydberg constant)

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



รูปที่ 7.6 แสดงเส้นสเปกตรัมในอนุกรมบาลเมอร์ของอะตอมไฮโดรเจน

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

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}\right) \qquad \ldots.(7.47)$$

เมื่อ $n = 2, 3, 4, \ldots..$

อนุกรมไลแมนนี้อยู่ในช่วงอุลตราไวโอเลต ยังมีอนุกรมปาชเชน (Paschen series) อนุกรมแบร์กเกทท์ (Brackett series) อนุกรมพฟุนด์ (Pfund series) อยู่ในช่วงอินฟาเรด จึงมีการปรับปรุงสมการ (7.46) ให้ใช้ได้ทุกอนุกรม คือ

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right) \qquad \ldots.(7.48)$$

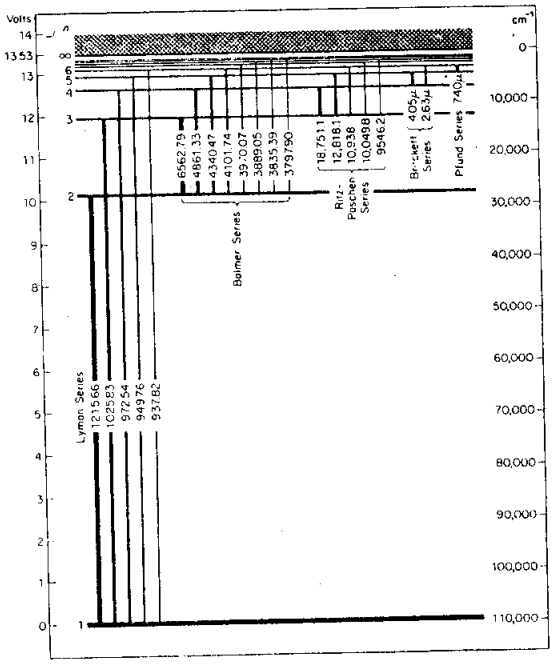
เมื่อ $n_f = 1, 2, 3, \ldots..\infty$

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

ถ้าเป็นอนุกรมไลแมน $n_f = 1$ อนุกรมบาลเมอร์ $n_f = 2$ อนุกรมปาชเชน $n_f = 3$ อนุกรมแบรก์เกทท์ $n_f = 4$ อนุกรมพฟุนด์ $n_f = 5$

การที่เส้นสเปกตรัมมีความคม (sharpness) ชัดเจน ทำให้การคำนวณหาค่า R_H ได้ถูกต้องแม่นยำ แสดงว่าอะตอมจะดูดหรือคายพลังงานด้วยความถี่ที่แน่นอนค่าหนึ่งไม่ใช่ค่าต่อเนื่องกันเป็นแถบ ๆ เพราะฉะนั้นทำให้แบบจำลองอะตอมของรัทเธอร์ฟอร์ดซึ่งต้องใช้กลศาสตร์คลาสสิกอธิ-

บาย นำมาอธิบายปรากฏการณ์นี้ไม่ได้ และไม่มีใครเข้าใจว่าทำไมจึงเกิดอะตอมมิกสเปกตร้าในลักษณะเช่นนี้ได้ เป็นเวลาเกือบ 30 ปีต่อมานีลส์ บอร์ จึงสามารถให้ความกระจ่างได้



รูปที่ 7.7 แสดงสเปกตรัมของอะตอมไฮโดรเจนในอนุกรมต่าง ๆ (ความยาวคลื่น หน่วย Å)

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

ความพยายามที่จะใช้กลศาสตร์คลาสสิกมาอธิบายโครงสร้างอะตอมประสบความล้มเหลว เนื่องจากอะตอมมีขนาดเล็กมาก ในปี 1913 นีลส์ บอร์ (Niel Bohr) ชาวเดนมาร์กได้นำความคิดเกี่ยวกับควอนตัมมาใช้ โดยเขายอมรับแบบจำลองอะตอมของรัทเธอร์ฟอร์ดที่ว่าอะตอมประกอบด้วยนิวเคลียสอยู่ในสุดและมีอิเล็กตรอนวิ่งอยู่ข้างนอกรอบ ๆ นิวเคลียส แต่เขาเสนอว่าทฤษฎีแม่เหล็กไฟฟ้าคลาสสิกมาประยุกต์ใช้กับอิเล็กตรอนที่โคจรรอบนิวเคลียสไม่ได้ โดยเขาเสนอใหม่ว่า

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

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

$$\Delta E = E_i - E_f = h\nu \qquad ...(7.49)$$

ถ้าเป็นการคายพลังงาน ν = ความถี่ของเส้นสเปกตรัมที่สังเกตเห็น

ถ้าเป็นการดูดกลืนพลังงาน ν = ความถี่ของโฟตอนที่ถูกดูดกลืน

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

$$L = mvr = \frac{nh}{2\pi} \qquad \ldots.(7.50)$$

เมื่อ $n = 1, 2, 3, \ldots\ldots\infty$

กลับไปพิจารณาสมการ (7.45) อีกครั้ง

พลังงานรวมของอิเล็กตรอน $= E = -\frac{1}{2} mv^2 = \frac{-Ze^2}{2r}$

กรณีนี้เป็นอะตอมไฮโดรเจน $Z = 1$ เพราะฉะนั้นจะได้

$$v^2 = \frac{e^2}{mr} \qquad \ldots\ldots(7.51)$$

จากสมการ (7.50) จะได้

$$m = \frac{nh}{2\pi vr} \qquad \ldots\ldots(7.52)$$

และ

$$r = \frac{nh}{2\pi mv} \qquad \ldots\ldots(7.53)$$

แทนค่า m ในสมการ (7.51)

$$v = \frac{2\pi e^2}{nh} \qquad \ldots\ldots(7.54)$$

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

$$E = -\frac{2\pi^2 me^4}{n^2 h^2} \qquad \ldots\ldots(7.55)$$

แทนค่า v จากสมการ (7.54) ลงในสมการ (7.53) จะได้

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

n = 1, 2, 3,..... เรียกว่าจำนวนควอนตัมสำคัญ (principle quantum number)

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

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

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

และ $$r = a_0 n^2 \qquad .....(7.58)$$

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

กรณีที่ n = 1 จะเป็นวงโคจรเล็กที่สุดของระดับพลังงานต่ำที่สุด a_0 จะมีค่าเท่ากับ r เป็นค่ารัศมีของวงโคจรที่หนึ่งของอะตอมไฮโดรเจน

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = 0.529167 \ \mathring{A}$$

ที่ระดับพลังงานต่ำสุด E_1 เรียกว่า สถานะพื้น (ground state) ของอะตอมและระดับสูงขึ้นไปเป็น E_2, E_3, E_4..... เรียกว่า สถานะกระตุ้น (exited state)

การที่ระดับพลังงานมีค่าแน่นอนและต่าง ๆ กัน แสดงให้เห็นความสัมพันธ์ของเส้นสเปกตรัม เมื่ออิเล็กตรอนในสถานะกระตุ้นย้ายไปอยู่ในสถานะที่ต่ำกว่า จะคายระดับพลังงานออกมาเป็นพลังงานของโฟตอน ถ้าจำนวนควอนตัมของสถานะแรกซึ่งอยู่ในระดับพลังงานที่สูงกว่าเป็น n_i และจำนวนควอนตัมของสถานะหลังมีระดับพลังงานต่ำกว่าเป็น n_f พลังงานที่คายออกมาจะเป็น

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

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

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

จากสมการ (7.55) $E_i = -\frac{2\pi^2 me^4}{n_i^2 h^2}$

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

เพราะฉะนั้น $\Delta E = E_i - E_f = \frac{-2\pi^2 me^4}{n_i^2 h^2} + \frac{2\pi^2 me^4}{n_f^2 h^2}$

$$= \frac{2\pi^2 me^4}{h^2}\left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right) \quad ...(7.60)$$

แทนค่า ΔE จากสมการ (7.60) ลงในสมการ (7.59) เพราะฉะนั้น

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

เปรียบเทียบสมการ (7.61) กับสมการ (7.48)

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

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

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

m_e = มวลของอิเล็กตรอน

m_p = มวลของโปรตอน

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

ทฤษฎีของบอร์ในการอธิบายสเปกตรัมของไฮโดรเจนได้ใช้รากฐานของอะตอมกึ่งคลาสสิกกึ่งควอนตัมประสบความสำเร็จในการอธิบายอะตอมไฮโดรเจนซึ่งมีอิเล็กตรอนเพียงตัวเดียว เมื่อนำไปใช้กับอะตอมที่มีอิเล็กตรอนเกิน 1 ตัวทฤษฎีของบอร์ก็ไม่สามารถนำไปใช้ได้ งานของพลางค์ งานของไอน์สไตน์และทฤษฎีของบอร์ จึงถือรวมกันว่าเป็น **ทฤษฎีควอนตัมเก่า** (the old quantum theory) เนื่องจากยังไม่ประสบผลสำเร็จเท่าที่ควรในการอธิบายอะตอมที่มีอิเล็กตรอนหลายตัว แม้ว่า ซอมเมอร์เฟลด์ (Sommerfeld) จะได้พยายามปรับปรุงทฤษฎีของบอร์ให้ดีขึ้นจนสามารถอธิบายปรากฏการณ์ซีแมน (Zeeman effect) ซึ่งเป็นปรากฏการณ์จากการทดลองที่พบว่าอะตอมในสนามแม่เหล็กจะให้สเปกตรัมที่ยุ่งยากซับซ้อนกว่า เมื่อไม่มีสนามแม่เหล็กได้แล้วก็ตาม ซึ่งแต่เดิมทฤษฎีของบอร์อธิบายไม่ได้ ซอมเมอร์เฟลด์ได้ตั้งสมมติฐานเพิ่มเติมว่า อิเล็กตรอนนอกจากจะมีวงโคจรเป็นรูปวงกลมแล้ว ยังสามารถมีวงโคจรเป็นรูปวงรีได้อีกด้วย ซึ่งทำให้อธิบายปรากฏการณ์ซีแมนได้ แต่ยังไม่สามารถอธิบายอะตอมที่มีอิเล็กตรอนหลาย ๆ ตัวได้อยู่นั่นเอง ดังนั้นการใช้กลศาสตร์คลาสสิกอธิบายร่วมกับทฤษฎีควอนตัมจึงใช้ไม่ได้ หมายความว่าจะคิดว่าอิเล็กตรอนเป็นอนุภาคเล็ก ๆ ที่ประพฤติตัวเหมือนอนุภาคใหญ่ ๆ ในกลศาสตร์คลาสสิกจะทำให้อธิบายอะไรเพิ่มเติมไม่ได้ จึงได้มีการศึกษาต่อมาจนเกิดความคิดว่า ถ้าอิเล็กตรอนประพฤติตัวเป็นคลื่นบ้างจะเป็นอย่างไร จึงได้นำกลศาสตร์คลื่นมาอธิบายร่วมกับทฤษฎีควอนตัม ในที่สุดก็เกิดทฤษฎีใหม่ขึ้นมาเรียกกลศาสตร์ควอนตัม (quantum mechanics) และประสบผลสำเร็จในที่สุด

แบบฝึกหัดบทที่ 7

1. พิจารณาโปรเจกไทล์ที่มีอิทธิพลจากโลก ทิศทางในแนวตั้งเป็น y ทิศทางในแนวนอนเป็น x ก) จงเขียนฟังก์ชั่นลาแกรนเจียน L ของระบบนี้ และใช้สมการของลาแกรนจ์แสดงสมการดิฟเฟอเรนเชียล 2 สมการซึ่งอธิบายการเคลื่อนที่ของโปรเจกไทล์ ข) จงเขียนฟังก์ชั่นฮามิลโตเนียน H ของระบบนี้ และแสดงสมการการเคลื่อนที่ของฮามิลตัน
2. ในตัวสั่นฮาร์โมนิก 2 จุด มวล m_1 และ m_2 ที่ต่อกันด้วยลวดสปริง จงแก้สมการการเคลื่อนที่ของลาแกรนจ์สำหรับระบบนี้ และแสดงว่าความถี่ของการสั่นสะเทือนเป็น

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

3. จากทฤษฎีของพลางค์ ความยาวคลื่นของการคายสูงสุด(λ_{max})จากวัตถุดำคือ $\lambda_{max} = ch/_{4.97\,kT}$ สมมติว่าดวงอาทิตย์เป็นวัตถุดำ จงคำนวณหาอุณหภูมิที่ความยาวคลื่นของการคายสูงสุดที่ 5000 Å
4. จงคำนวณหาพลังงานเฉลี่ยของตัวสั่นฮาร์โมนิก ซึ่งมีความถี่ $10^{13}s.^{-1}$ ที่ 0, 10, 100, 1000 และ 10000 K พร้อมทั้งหาค่า $\bar{E}/_{kT}$ ที่แต่ละอุณหภูมิด้วย และอธิบายผลที่ได้
5. ความยาวคลื่นขีดเริ่ม (threshold frequency) ของการคายแสงของอิเลกตรอนจากลิเทียม เท่ากับ 520 mμ. จงหาความเร็วของอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาจากผลของการดูดกลืนโฟตอนที่มีความยาวคลื่น 300 mμ.
6. จงคำนวณพลังงานจลน์สูงสุดของอิเล็กตรอนที่หลุดจากผิวโปตัสเซียม เมื่อได้รับแสงที่มีความยาวคลื่น 3000 Å โดยกำหนดฟังก์ชั่นงาน ($h\nu_0$) ของโปตัสเซียมเท่ากับ 2.0 eV.
7. สเปกตรัมการคายของอะตอมไฮโดรเจน ถูกวิเคราะห์ระหว่าง 1000 Å และ 4000 Å เส้นอะไรบ้างที่จะพบในช่วงนี้
8. จงคำนวณความถี่และความยาวคลื่นในหน่วย Å สำหรับอนุกรมปาสเชน ของสเปกตรัมไฮโดรเจน ซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนแปลงจากระดับควอนตัมที่หกไประดับที่สาม
9. จงคำนวณความยาวคลื่นของ 2 เส้นแรก และอนุกรมจำกัดในอนุกรมไลแมน สำหรับอะตอมไฮโดรเจน ($n_f = 1$)
10. จงคำนวณพลังงานที่ต้องการ ในการเอาอิเล็กตรอนออกไปจากสถานะพื้นของอะตอมไฮโดรเจน (คือจาก $n = 1$ ไป $n = \infty$) พลังงานที่คำนวณได้นี้ เปรียบเทียบกับพลังงานศักย์ของการอิออนไนซ์ที่สังเกตได้เป็นอย่างไร และโดยวิธีเดียวกัน หาพลังงานศักย์ของการอิออไนซ์

ของ Be^{3+} ตามทฤษฎีของบอร์ (พลังงานศักย์การอิออไนซ์ของ H, I_1 = 13.595 eV. ของ Be^{3+}, I_4 = 217.7 eV.)

11. จงคำนวณความยาวคลื่นในหน่วยไมโครเมตรของสเปกตรัม 3 เส้นแรกของอนุกรมปาสเชน สำหรับอะตอมไฮโดรเจน

12. จงคำนวณความยาวคลื่นแสงที่คายออกมาเมื่ออิเล็กตรอน เปลี่ยนแปลงระดับพลังงานจาก n = 100 มาเป็น n = 99 ในอะตอมไฮโดรเจน