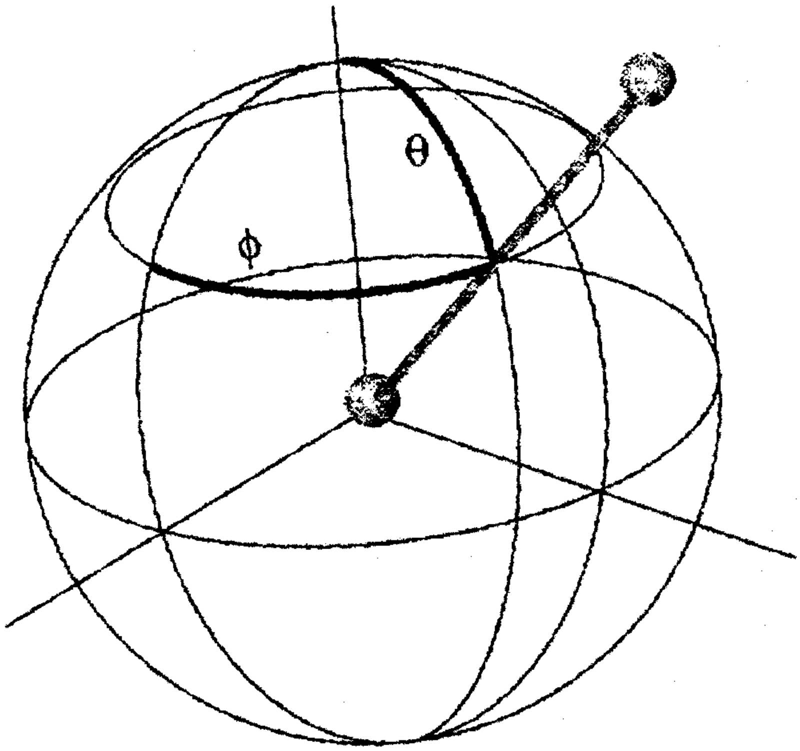
ตอนที่ 1



เออร์วิน ชโรดินเจอร์ เกิดที่กรุงเวียนนา ประเทศออสเตรีย ในปี 1887 และถึงแก่กรรมที่นั่นในปี 1961 เขาได้รับปริญญาเอกสาขาฟิสิกส์เชิงทฤษฎีในปี 1910 จากมหาวิทยาลัยเวียนนา หลังจากนั้นทำหน้าที่เป็นอาจารย์สอนและคุมห้องปฏิบัติการทางฟิสิกส์ขนาดใหญ่ที่นั่น ปี 1927 เขาทำงานที่มหาวิทยาลัยเบอร์ลินตามคำชวนของแมกซ์ พลางค์ แต่ชโรดินเจอร์ต้องออกจากเบอร์ลินในปี 1933 เพราะไม่เห็นด้วยกับฮิตเลอร์และนโยบายของพรรคนาซี และกลับประเทศออสเตรียในปี 1936 แต่เมื่อเยอรมันเข้ายึดออสเตรียได้ เขาถูกปลดจากตำแหน่งศาสตราจารย์ อพยพไปยังกรุงดับบลิน ประเทศไอร์แลนด์ เขาอยู่ที่กรุงดับบลินนานถึง 17 ปีก่อนกลับบ้านเกิดของเขา ชโรดินเจอร์ได้รับรางวัลโนเบลสาขาฟิสิกส์ร่วมกับดิแรก ในปี 1933

บทที่ 1
ไฮโดรเจนอะตอม

ปัญหาเกี่ยวกับโครงสร้างของไฮโดรเจนอะตอมเป็นปัญหาที่นับว่าสำคัญที่สุดในบรรดาปัญหาทั้งหมดที่เกี่ยวข้องกับโครงสร้างของอะตอมและโมเลกุล ทั้งนี้เพราะไม่เพียงแต่ตัวทฤษฎีจะง่ายกว่าของอะตอมและโมเลกุลตัวอื่น แต่ยังเป็นเพราะทฤษฎีโครงสร้างของไฮโดรเจนอะตอมเป็นพื้นฐานสำคัญสำหรับการอธิบายระบบอะตอมที่ซับซ้อนตัวอื่น ๆ อีกด้วย

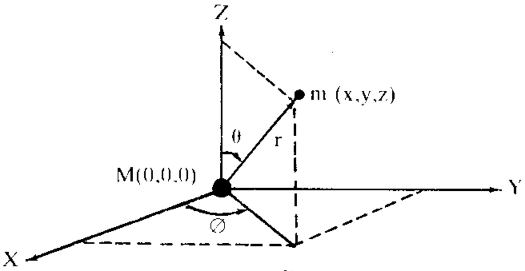
1.1 การหาคำตอบฟังก์ชันคลื่นของไฮโดรเจนอะตอม

เราพิจารณาไฮโดรเจนอะตอม และ อิออนที่มีลักษณะคล้ายไฮโดรเจนอะตอม เช่น He^{+}, Li^{2+} เป็นต้น เป็นระบบที่ประกอบด้วยอนุภาค 2 ชนิด คือ นิวเคลียสที่มีประจุ $+Ze$ มวล M กับ อีเล็กตรอนที่มีประจุ $-e$ มวล m ซึ่งเกิดแรงดึงดูดซึ่งกันและกันด้วยพลังงานศักย์ (V)

$$V(r) = -\frac{Z e^2}{r} \qquad \text{............................ (1.1)}$$

โดย r เป็นระยะห่างระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียส

เพื่อความสะดวกในการแก้ปัญหา จะให้นิวเคลียสหยุดนิ่งอยู่กับที่ตรงจุดกำเนิดของพิกัดคาร์ทีเซียน $[(x, y, z) = (0, 0, 0)]$ ดังนั้นจะเหลือเพียงอิเล็กตรอนตัวเดียวเท่านั้นที่เคลื่อนที่ เราจึงกำหนดเฉพาะพิกัดของอิเล็กตรอน นอกจากนี้เนื่องจากพลังงานศักย์ขึ้นอยู่กับระยะห่างระหว่างอนุภาคทั้งสอง แต่ไม่ขึ้นกับทิศทาง เพื่อให้สะดวกยิ่งขึ้นเราจึงเปลี่ยนจากพิกัดคาร์ทีเซียนเป็นพิกัดเชิงขั้วทรงกลม (spherical polar coordinate) นั่นคือเปลี่ยน $(x, y, z) \rightarrow (r, \theta, \varnothing)$ ดังนั้น เราจึงกำหนดพิกัดของไฮโดรเจนอะตอมได้ดังรูป 1.1



รูป 1.1 พิกัดคาร์ทีเซียน และ พิกัดเชิงขั้วทรงกลมสำหรับไฮโดรเจนอะตอม

ความสัมพันธ์ระหว่างพิกัดทั้งสองเป็นดังนี้

$$x = r \sin \theta \cos \varnothing \qquad \text{......} (1.2)$$

$$y = r \sin \theta \sin \theta \qquad \text{......} (1.3)$$

$$z = r \cos \theta \qquad \text{......} (1.4)$$

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2 \qquad \text{......} (1.5)$$

ในการแก้ปัญหาเราเริ่มต้นจากสมการคลื่นของชโรดินเจอร์ชนิดที่ฟังก์ชันคลื่นไม่ขึ้นกับเวลา กล่าวคือ

$$H\psi = E\psi \qquad \text{......} (1.6)$$

โดย $$H = \frac{-\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + v(x,y,z) \qquad \text{......} (1.7)$$

และ $$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \qquad \text{......} (1.8)$$

เนื่องจากมวลของโปรตอนมีขนาดใหญ่กว่ามวลของอิเล็กตรอนถึง 1846 เท่า จึงสามารถแทนค่า μ ในสมการ (1.7) ด้วยมวลของอิเล็กตรอน (m) ได้โดยมีข้อผิดพลาดน้อยมาก (**หมายเหตุ** $\mu = Mm/(M+m)$ เมื่อ M มีค่ามาก เราสามารถตัดค่า m ตรงส่วนทิ้งได้ค่า μ จึงเท่ากับ m) สมการ (1.7) จึงกลายเป็น

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(x,y,z) \qquad \text{......} (1.9)$$

จากสมการ (1.8) และ (1.9) จะเห็นว่า แฮมิลโทเนียน โอเปอเรเตอร์ ยังคงอยู่ในรูปแบบของพิกัดคาร์ทีเซียน ดังนั้นเราต้องเปลี่ยนรูปแบบในการเขียนแฮมิลโทเนียนโอเปอเรเตอร์เสียใหม่ให้อยู่ในรูปพิกัดเชิงขั้วทรงกลม

ในการเปลี่ยนเราอาศัย "กฎลูกโซ่" ได้ดังนี้

$$\frac{\partial}{\partial x} = \left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)_{y,z}\left(\frac{\partial}{\partial r}\right)_{\theta,\varnothing} + \left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right)_{y,z}\left(\frac{\partial}{\partial \theta}\right)_{r,\varnothing} + \left(\frac{\partial \varnothing}{\partial x}\right)_{y,z}\left(\frac{\partial}{\partial \varnothing}\right)_{r,\theta} \qquad \text{......} (1.10)$$

เพื่อที่จะหาค่า $\left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)_{y,z}\left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right)_{y,z}$ และ $\left(\frac{\partial \varnothing}{\partial x}\right)_{y,z}$ เราต้องเปลี่ยนรูปสมการ (1.2), (1.3), (1.4) และ (1.5) เสียใหม่ดังนี้

จาก (1.5) ได้ว่า $$r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2} \qquad \text{......} (1.11)$$

จาก (1.4) ได้ว่า $$\theta = \cos^{-1} \frac{z}{r}$$

$$= \cos^{-1} \frac{z}{(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}} \qquad \text{......} (1.12)$$

(1.3) / (1.2) ได้ว่า $\varnothing \quad = \quad \tan^{-1} \frac{y}{x}$ .... (1.13)

หลังจากดิฟเฟอเรนชิเอตสมการ (1.11), (1.12) และ (1.13) ตามตัว x โดยให้ y และ z คงที่ นำผลที่ได้ไปแทนลงในสมการ (1.10) จะได้ว่า

$$\frac{\partial}{\partial x} = \sin\theta\cos\varnothing\left(\frac{\partial}{\partial r}\right)_{\theta,\varnothing} + \frac{1}{r}\cos\theta\cos\varnothing\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\right)_{r,\varnothing} - \frac{\sin\varnothing}{r\sin\theta}\left(\frac{\partial}{\partial\varnothing}\right)_{r,\theta} \qquad (1.14)$$

ขั้นต่อไปให้ดิฟเฟอเรนชิเอตสมการ (1.14) ตามตัว x อีกครั้งก็จะได้พจน์ $\partial^2/\partial x^2$ ในทำนองเดียวกันเราสามารถหาพจน์ $\partial^2/\partial y^2$ และ $\partial^2/\partial z^2$ ได้นำไปแทนลงในสมการ (1.9) ส่วนพจน์ v (x,y,z) ใน (1.9) นั้น เราจะเปลี่ยนเป็น v (r) ตามสมการ (1.1) นำผลที่ได้ทั้งหมดแทนลงในสมการ (1.6) ในที่สุดเราจะได้สมการคลื่นของชโรดินเจอร์สำหรับไฮโดรเจนอะตอมในรูปของพิกัดเชิงขั้วทรงกลม เป็นดังนี้

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varnothing^2}\right]$$

$$-\frac{Ze^2}{r}\psi \quad = \quad E\psi \qquad (1.15)$$

ซึ่ง ψ ในสมการ (1.15) นี้จะกลายเป็นฟังก์ชันของ r, θ, ∅ การแก้สมการ (1.15) จะใช้เทคนิคการแยกตัวแปร (separation of variables) คือ แยกฟังก์ชัน ψ (r, θ, ∅) ออกเป็น 3 ฟังก์ชัน โดยแต่ละฟังก์ชันขึ้นอยู่กับตัวแปรเพียงตัวเดียวดังนี้

$$\psi(r,\theta,\varnothing) \quad = \quad R(r)\;\;\Theta(\theta)\;\;\Phi(\varnothing) \qquad (1.16)$$

ถ้าดิฟเฟอเรนชิเอต สมการ (1.16) จะได้ว่า

$$\frac{\partial\psi}{\partial r} \quad = \quad \Theta(\theta)\;\;\Phi(\varnothing)\;\;\frac{\partial R}{\partial r} \qquad (1.17)$$

$$\frac{\partial\psi}{\partial\theta} \quad = \quad R(r)\;\;\Phi(\varnothing)\;\;\frac{\partial\Theta}{\partial\theta} \qquad (1.18)$$

$$\frac{\partial\psi}{\partial\varnothing} \quad = \quad R(r)\;\;\Theta(\theta)\;\;\frac{\partial\Phi}{\partial\varnothing} \qquad (1.19)$$

นำสมการ (1.16), (1.17), (1.18), (1.19) แทนลงในสมการ (1.15) แล้วหารตลอดด้วย R Θ Φ เพื่อแยกส่วนที่ขึ้นกับรัศมี (radial part) กับส่วนที่ขึ้นกับมุม (angular part) ออกจากกัน ผลที่ได้คือ

$$\frac{1}{r^2R}\frac{d}{dr}\left(\frac{r^2dR}{dr}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta\,\Theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{d^2\Phi}{\Phi d\varnothing^2}$$

$$+\frac{2m}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{r}\right)=0 \qquad \text{.......................... (1.20)}$$

เพื่อแยก ∅ ออกจาก r และ θ ให้คูณสมการ (1.20) ตลอดด้วย $r^2\sin^2\theta$ แล้วย้ายข้างพจน์ที่ไม่เกี่ยวข้องกับ ∅ (ไม่ขึ้นกับ ∅) เอาไว้ทางขวามือ จะได้ว่า $\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\varnothing^2}$ มีค่าเท่ากับพจน์พจน์หนึ่งที่ไม่มีตัวแปร ∅ ติดอยู่เลย พจน์ดังกล่าวจึงต้องเป็นค่าคงที่ตัวหนึ่ง เราให้มีค่าเท่ากับ $-m^2$ ดังนั้น เราจึงได้

$$\frac{d^2\Phi}{d\varnothing^2}=-m^2\Phi \qquad \text{.......................... (1.21)}$$

เพื่อแยก θ และ r ออกจากกัน ให้คูณสมการ (1.20) ตลอดด้วย r^2 และแทนค่า $\frac{d^2\Phi}{d\varnothing^2}$ จากสมการ (1.21) ลงไปจะได้ดังนี้

$$\frac{1}{R}\frac{d}{dr}\left(\frac{r^2dR}{dr}\right)+\frac{1}{\sin\theta\,\Theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)-\frac{m^2}{\sin^2\theta}$$

$$+\frac{2mr^2}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{r}\right)=0 \qquad \text{.......................... (1.22)}$$

จากสมการ (1.22) จะเห็นว่าพจน์ที่ 1 กับ พจน์ที่ 4 ขึ้นอยู่กับ r อย่างเดียว พจน์ที่ 2 และ 3 ขึ้นอยู่กับ θ อย่างเดียว ด้วยเหตุผลเดียวกับตอนที่แยก ∅ ออกจาก θ และ r เราให้

$$\frac{1}{\sin\theta\,\Theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)-\frac{m^2}{\sin^2\theta}=-\beta \qquad \text{(ค่าคงที่)}$$

ดังนั้น

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)-\frac{m^2}{\sin^2\theta}\Theta+\beta\Theta=0 \qquad \text{.......... (1.23)}$$

ส่วนที่เหลือซึ่งขึ้นกับ r อย่างเดียวต้องสอดคล้องกับสมการ (1.22) และ (1.23) นั่นคือ

$$\frac{1}{R}\ \frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2}\left(E + \frac{Ze^2}{r}\right) = +\beta \qquad \text{(ค่าคงที่)}$$

ดังนั้น

$$\frac{1}{r^2}\ \frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) - \frac{\beta R}{r^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E + \frac{Ze^2}{r}\right) R = 0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (1.24)$$

สมการ (1.21), (1.23) และ (1.24.) ก็เป็นสมการที่เราแยกตัวแปรออกจากกันเรียบร้อยแล้ว หลังจากนี้ เราจะทำการแก้สมการทั้ง 3 ตามวิธีทางคณิตศาสตร์ต่อไป จากการแก้สมการ (1.21) เราได้คำตอบที่มีสมการทั่วไปเป็น

$$\Phi(\varnothing) = Ae^{+i\,m\varnothing}$$

โดย A เป็นค่าคงที่ซึ่งหาได้โดยการนอร์แมไลซ์ฟังก์ชันข้างบน คือให้

$$\int_0^{2\pi} \Phi_m^*(\varnothing)\ \Phi_m(\varnothing)\ d\varnothing = 1$$

ฟังก์ชันที่นอร์แมไลซ์แล้วจะมีลักษณะดังนี้

$$\Phi(\varnothing) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} e^{i\,m\,\varnothing} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1.25)$$

เนื่องจาก Φ เป็นฟังก์ชันคลื่นที่ต้องมีค่าเพียงค่าเดียวที่จุดหนึ่งในปริภูมิ (space) ค่าคงที่ m จึงมีไม่ได้ทุกค่า เราพบว่าค่า m ต้องเป็น**เลขจำนวนเต็ม** เท่านั้น คือ เป็นเลขจำนวนเต็มบวก เลขจำนวนเต็มลบ และเลขศูนย์ดังนี้

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots\ldots\ldots \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1.26)$$

ค่าคงที่ m นี้ เราเรียกว่า **เลขควานตัม แมกเนติก** (magnetic quantum number)

จะเห็นว่าคำตอบ Φ(∅) ตามสมการ (1.25) เป็นฟังก์ชันที่อยู่ในรูปฟังก์ชันเชิงซ้อน (เนื่องจากมีจำนวนเชิงซ้อนปรากฏอยู่ในฟังก์ชัน) แต่บางครั้งเราสนใจเพียงค่าจริงของมัน ดังนั้นเราจะเปลี่ยนสมการ (1.25) เสียใหม่ให้อยู่ในรูปฟังก์ชันจริง (real wave function) ซึ่งเปลี่ยนได้ดังนี้

ตามสมการ (1.26) เราจะแยกพิจารณาค่า m ออกเป็น 3 ชนิด คือ $m = 0$, $m = +|m|$ และ $m = -|m|$ โดย $|m|$ เป็นค่าสัมบูรณ์ของ m มีค่าเท่ากับ 1, 2, 3, ... เมื่อ $m = 0$, คำตอบ $\Phi(\varnothing)$ จะมีค่าเดียวคือ

$$\Phi_0(\varnothing) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} \qquad \text{.......................... (1.27)}$$

เมื่อ $m = +|m|$ และ $-|m|$ จะได้ว่า

$$\Phi_{|m|}(\varnothing) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} e^{i|m|\varnothing} \qquad \text{.......................... (1.28)}$$

$$\Phi_{-|m|}(\varnothing) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} e^{-i|m|\varnothing} \qquad \text{.......................... (1.29)}$$

เนื่องจากฟังก์ชัน $\Phi_{|m|}(\varnothing)$ และ $\Phi_{-|m|}(\varnothing)$ ต่างก็มีพารามิเตอร์ตัวเดียวกันคือ m และเป็นคำตอบของสมการเชิงอนุพันธ์เดียวกัน (สมการ 1.21) เราจึงสามารถรวมคำตอบทั้งสองนี้เข้าด้วยกันด้วยวิธีผลบวกเชิงเส้น (linear combination) ได้เป็น

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\Phi_{|m|} + \Phi_{-|m|}\right) \text{ และ } \frac{1}{i\sqrt{2}}\left(\Phi_{|m|} - \Phi_{-|m|}\right)$$

โดยค่า $1/\sqrt{2}$ และ $1/i\sqrt{2}$ เป็นค่าคงที่ของการนอร์แมไลซ์ จากการแทนค่า $\Phi_{|m|}$ และ $\Phi_{-|m|}$ จาก (1.28) และ (1.29) และใช้สูตร

$$e^{i\varnothing} = \cos\varnothing + i\sin\varnothing$$

$$e^{-i\varnothing} = \cos\varnothing - i\sin\varnothing = (e^{i\varnothing})^*$$

ก็จะได้คำตอบ $\Phi(\varnothing)$ ในกรณีที่ $m \neq 0$ เป็น

$$\Phi_{|m|}(\varnothing) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos|m|\varnothing \\ \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin|m|\varnothing \end{cases} \qquad \text{.......................... (1.30)}$$

โดย $|m| = 1, 2, 3, \ldots..$ ซึ่งสมการ (1.27) และ (1.30) ก็จะเป็นฟังก์ชันจริงของ $\Phi_m(\varnothing)$

ขอย้ำว่าทั้งฟังก์ชันเชิงซ้อน (สมการ 1.25) และ ฟังก์ชันจริง (สมการ 1.27 และ 1.30) ต่างก็เป็นคำตอบของสมการเชิงอนุพันธ์ (1.21) ที่เราเลือกใช้ได้ตามความเหมาะสม

ในการแก้สมการ (1.23) ก่อนอื่นเราต้องดิฟเฟอเรนชิเอตพจน์แรกเสียก่อน ผลที่ได้คือ

$$\frac{1}{\sin\theta}\left(\sin\theta\,\frac{d^2\Theta}{d\theta^2} + \cos\theta\,\frac{d\Theta}{d\theta}\right) - \frac{m^2}{\sin^2\theta}\,\Theta + \beta\,\Theta = 0$$

$$\frac{d^2\Theta}{d\theta^2} + \frac{\cos\theta}{\sin\theta}\,\frac{d\Theta}{d\theta} - \frac{m^2}{\sin^2\theta}\,\Theta + \beta\,\Theta = 0 \qquad \text{.......................... (1.31)}$$

ต่อจากนี้เราจะกำหนดตัวแปรตัวใหม่คือให้

$$Z = \cos\theta \qquad P(Z) = \Theta(\theta)$$

ดังนั้น $$\frac{d\,\Theta}{d\,\theta} = \frac{dP}{dZ}\,\frac{dZ}{d\theta} = -\sin\theta\,\frac{dP}{dZ} \qquad \text{.......................... (1.32)}$$

ดิฟเฟอเรนชิเอตสมการ (1.32) ตามตัว θ ได้

$$\begin{aligned}
\frac{d^2\Theta}{d\,\theta^2} &= \frac{d}{d\,Z}\left(-\sin\theta\,\frac{dP}{dZ}\right)\frac{dZ}{d\theta} \\
&= \left[-\sin\theta\,\frac{d^2P}{dZ^2} + \frac{dP}{dZ}\left(-\cos\theta\,\frac{d\theta}{dZ}\right)\right](-\sin\theta) \\
&= \sin^2\theta\,\frac{d^2P}{dZ^2} - \cos\theta\,\frac{dP}{dZ} \\
&= (1 - Z^2)\,\frac{d^2P}{dZ^2} - Z\,\frac{dP}{dZ} \qquad \text{.......................... (1.33)}
\end{aligned}$$

นำสมการ (1.32) และ (1.33) แทนลงใน (1.31) จะได้ว่า

$$(1 - Z^2)\,\frac{d^2P}{dZ^2} - 2Z\,\frac{dP}{dZ} - \frac{m^2}{1 - Z^2}\,P + \beta\,P = 0$$

$$\text{........................ (1.34 a)}$$

หรือ

$$\frac{d}{dZ}\left\{(1 - Z^2)\,\frac{dP}{dZ}\right\} + \left\{\beta - \frac{m^2}{1 - Z^2}\right\}P = 0$$

$$\text{........................ (1.34 b)}$$

สมการ (1.34) นี้เป็นสมการที่มีรูปแบบคล้ายสมการเลอจองด์ (Legendre equation) ซึ่งแก้สมการแล้วได้คำตอบ คือ

$$\Theta(\theta) = (1 - Z^2)^{m/2} G(Z) \qquad \text{.......................... (1.35)}$$

ซึ่ง G (Z) เป็นฟังก์ชันที่ถูกกำหนดด้วย recursion formula :–

$$a_{\nu+2} = \frac{(\nu + |m|)(\nu + |m| + 1) - \beta}{(\nu + 1)(\nu + 2)} a_\nu$$

ที่มีค่า $\beta = l(l+1)$

และ $l \geqslant |m|$

ค่า l เราเรียกว่า **เลขควานตัม อะซิมุทัล** (azimuthal quantum number) ฟังก์ชัน $\Theta(\theta)$ ในสมการ (1.35) มีชื่อเรียกว่า ฟังก์ชันเลอจองด์สมทบ (associated Legendre function) ถ้า $|m| = 0$ ฟังก์ชัน $\Theta(\theta)$ คือ เลอจองด์ฟังก์ชัน

สำหรับการแก้สมการ (1.24) นั้น หลังจากแทนค่า $\beta = l(l+1)$ ลงไปแล้ว จะได้ว่า

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) + \left[-\frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E + \frac{Ze^2}{r}\right)\right]R = 0 \qquad \text{.......................... (1.36)}$$

กำหนดให้ $$\alpha^2 = \frac{-2mE}{\hbar^2} \qquad \text{.......................... (1.37)}$$

$$\lambda = \frac{mZe^2}{\hbar^2\alpha} \qquad \text{.......................... (1.38)}$$

และกำหนดตัวแปรใหม่ดังนี้ คือให้

$$\rho = 2\alpha r \qquad \text{.......................... (1.39)}$$

$$S(\rho) = R(r) \qquad \text{.......................... (1.40)}$$

เพื่อเปลี่ยนพจน์ในสมการ (1.36) ซึ่งเดิมอยู่ในพจน์ของตัวแปร r และ ฟังก์ชัน R (r) ให้เป็นพจน์ของตัวแปร ρ และฟังก์ชัน S (ρ) เรามีวิธีเปลี่ยนดังนี้

จาก (1.39) ให้ดิฟเฟอเรนชิเอต ρ ตามตัว r จะได้

$$\frac{d\rho}{dr} = 2\alpha \qquad \text{.......................... (1.41)}$$

ต่อไปจะเปลี่ยนพจน์ $\frac{dR}{dr}$ ให้อยู่ในรูปของ $\frac{dS}{d\rho}$ โดยอาศัย "กฎลูกโซ่"

$$\frac{dR}{dr} = \frac{dR}{d\rho}\,\frac{d\rho}{dr}$$

แต่ $S(\rho) = R(r)$ ตามสมการ (1.40) และ $\frac{d\rho}{dr} = 2\alpha$

ตามสมการ (1.41) ดังนั้น

$$\frac{dR}{dr} = 2\alpha\,\frac{dS}{d\rho} \qquad \text{.......................... (1.42)}$$

โดยใช้กฎลูกโซ่ในทำนองเดียวกัน จะได้ว่า

$$\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) = \frac{d}{d\rho}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)\frac{d\rho}{dr}$$

$$= \frac{d}{d\rho}\left(\frac{\rho^2}{4\alpha^2}2\alpha\,\frac{dS}{d\rho}\right)2\alpha$$

$$= \frac{d}{d\rho}\left(\rho^2\frac{dS}{d\rho}\right) \qquad \text{.......................... (1.43)}$$

สำหรับพจน์สุดท้ายในสมการ (1.36) คือ พจน์ $\frac{2m\,Ze^2}{\hbar^2 r}$ เราเปลี่ยนได้โดยนำค่า $2\alpha^2$ คูณทั้งเศษและส่วนจะได้ว่า

$$\frac{2m\,Ze^2}{\hbar^2 r} = \frac{2m\,Ze^2}{\hbar^2 r}\cdot\frac{2\alpha^2}{2\alpha^2}$$

$$= \frac{m\,Ze^2}{\hbar^2\alpha}\cdot\frac{4\alpha^2}{2\alpha r}$$

$$= \frac{4\alpha^2\lambda}{\rho} \qquad \text{.......................... (1.44)}$$

หลังจากนี้ให้นำสมการ (1.37), (1.39), (1.40), (1.43) และ (1.44) แทนลงในสมการ (1.36) แล้วคูณตลอดด้วย $1/4\alpha^2$ ผลที่ได้ คือ

$$\frac{1}{\rho^2}\,\frac{d}{d\rho}\left(\rho^2\,\frac{dS}{d\rho}\right) + \left[-\frac{l(l+1)}{\rho^2} - \frac{1}{4} + \frac{\lambda}{\rho}\right]S = 0$$

$$0 \leqslant \rho \leqslant \infty \qquad \text{.......................... (1.45)}$$

การแก้สมการที่มีรูปแบบตามสมการ (1.45) นี้ ตอนแรกให้พิจารณาสมการเชิงเส้นกำกับ (asymptotic equation) ของมันเสียก่อน คือ พิจารณาว่าเมื่อ $\rho \to \infty$ รูปแบบของสมการจะเป็นอย่างไร แต่ก่อนจะพิจารณากรณีดังกล่าว เพื่อให้เห็นชัดเจนยิ่งขึ้น เราจะกระจายพจน์แรกสุดทางซ้ายมือของสมการ (1.45) ออกมาเสียก่อนได้ดังนี้

$$\frac{d^2S}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho}\frac{dS}{d\rho} + \left[-\frac{l(l+1)}{\rho^2} - \frac{1}{4} + \frac{\lambda}{\rho} \right] S = 0 \qquad \text{.......................... (1.46)}$$

เมื่อ $\rho \to \infty$ สมการ (1.46) จะกลายเป็น

$$\frac{d^2S}{d\rho^2} - \frac{1}{4} S = 0$$

ซึ่งคำตอบของสมการแบบนี้ คือ

$$S = e^{+\rho/2} \quad \text{และ} \quad S = e^{-\rho/2}$$

แต่เพื่อให้ได้ฟังก์ชั่นคลื่นที่เหมาะสม เราจะเลือกคำตอบที่มีเครื่องหมายลบ ดังนั้น คำตอบของสมการ (1.46) ในกรณีที่ ρ มีค่าปกติ จะมีรูปสมการเป็น

$$S(\rho) = e^{-\rho/2} F(\rho) \qquad \text{.......................... (1.47)}$$

จากการดิฟเฟอเรนชิเอต สมการ (1.47) 2 ครั้ง จะได้ค่า $dS/d\rho$ และ $d^2S/d\rho^2$ อยู่ในพจน์ของ F' และ F'' ซึ่ง F' และ F'' เป็นอนุพันธ์อันดับ 1 และ 2 ของ F ตามลำดับ ดังนี้

$$\frac{dS}{d\rho} = e^{-\rho/2} F' - \frac{e^{-\rho/2}}{2} F \qquad \text{.......................... (1.48)}$$

$$\frac{d^2S}{d\rho^2} = e^{-\rho/2} F'' - e^{-\rho/2} F' + \frac{e^{-\rho/2}}{4} F \qquad \text{.......................... (1.49)}$$

นำสมการ (1.47), (1.48) และ (1.49) แทนลงใน (1.46) แล้วคูณตลอดด้วย $e^{+\rho/2}$ ผลที่ได้ คือ

$$F'' + \left(\frac{2}{\rho} - 1 \right) F' + \left\{ \frac{\lambda}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} - \frac{1}{\rho} \right\} F = 0,$$

$$0 \leq \rho \leq \infty \qquad \text{.......................... (1.50)}$$

การแก้สมการข้างบนนี้ เราจะแก้โดยวิธี อนุกรมกำลัง (power series) โดยสมมติให้

$$F(\rho) = \rho^s L(\rho) \qquad \text{.......................... (1.51)}$$

ซึ่ง $L(\rho)$ เป็น power series in ρ ที่เริ่มต้นด้วยพจน์แรก (a_0) ไม่เป็นศูนย์ นั่นคือ

$$L(\rho) = \sum_{\nu} a_\nu \rho^\nu, \; a_0 \neq 0$$

แล้วดิฟเฟอเรนชิเอต สมการ (1.51) 2 ครั้งจะได้ค่า F' และ F'' อยู่ในพจน์ของ L' และ L'' นำไปแทนลงในสมการ (1.50) จะได้ว่า

$$\begin{aligned}\rho^{s+2}L'' &+ 2s\,\rho^{s+1}L' + s(s-1)\,\rho^s L \\ &+ 2\,\rho^{s+1}L' + 2s\,\rho^s L \\ &- \rho^{s+2}L' - s\,\rho^{s+1}L \\ &+ (\lambda - 1)\,\rho^{s+1}L - l(l+1)\,\rho^s L = 0\end{aligned} \qquad \text{.......................... (1.52)}$$

จากการเทียบสัมประสิทธิ์พจน์แรกของ ρ^s ให้เท่ากับศูนย์ เราจะได้ว่า

$$[\, s(s-1) + 2s - l(l+1)\,]\, a_0 = 0$$

เนื่องจาก $a_0 \neq 0$ ดังนั้นพจน์ในวงเล็บ [ ] ต้องเท่ากับศูนย์ นั่นคือ สมการอินดีเชียล สำหรับค่า s จะเป็น

$$s(s+1) - l(l+1) = 0$$

ซึ่งสมการนี้ให้คำตอบสำหรับค่า s 2 คำตอบ คือ

$$s = +l \text{ และ } s = -(l+1)$$

แต่ค่าที่ทำให้คำตอบของฟังก์ชันคลื่นถูกต้อง คือ $s = +l$ ดังนั้น สมการ (1.51) จะกลายเป็น

$$F(\rho) = \rho^l L(\rho)$$

และจากการแทนค่า $s = +l$ ลงในสมการ (1.52) แล้วถอดตัวร่วม (ρ^{l+1}) ออกนอกวงเล็บ จะได้ว่า

$$\rho L'' + [\, 2(l+1) - \rho\,]\, L' + (\lambda - l - 1)\, L = 0 \qquad \text{.......................... (1.53)}$$

สมการ (1.53) นี้เป็นรูปแบบของสมการลาแกร์ (Laguerre equation) ซึ่งมีคำตอบเป็น

$$R(r) = e^{-\rho/2} \rho^l L(\rho) \qquad \text{.......................... (1.54)}$$

โดยที่ $L(\rho)$ เป็นฟังก์ชันที่ถูกกำหนดด้วย recursion formula :-

$$(\lambda - l - 1 - \nu)\, a_\nu + [2(\nu+1)(l+1) + \nu(\nu+1)]\, a_{\nu+1} = 0$$

ที่มีค่า $\lambda = n$ .... (1.55)

ซึ่ง $n \geqslant l+1$

ค่า n เราเรียกว่า **เลขควานตัมรวม** หรือ **เลขควานตัมหลัก** (Total quantum number or principal quantum number) ต้องเป็นเลขจำนวนเต็มบวกเสมอ (n = 1, 2, 3, ...) ฟังก์ชัน R (r) ในสมการ (1.54) มีชื่อเรียกว่า ฟังก์ชันลาแกร์สมทบ (associated Laguerre function)

สำหรับการหาค่าพลังงานของไฮโดรเจนอะตอม (E_n) หาได้โดยจัดสมการ (1.37) เสียใหม่ และแทนค่า $\propto$ จากสมการ (1.38) ลงไปได้ดังนี้

$$E_n = \frac{-\hbar^2 \alpha^2}{2m}$$

$$= \frac{-\hbar^2}{2m} \cdot \frac{m^2Z^2e^4}{\lambda^2 \hbar^4}$$

$$= \frac{-1}{2} \frac{mZ^2e^4}{\lambda^2 \hbar^2}$$

แต่จากสมการ (1.55) ค่า $\lambda = n$ ดังนั้น

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{mZ^2 e^4}{n^2 \hbar^2} \qquad \text{.......................... (1.56)}$$

ถ้าจัดพจน์ในสมการ (1.56) เสียใหม่ และ แทนค่า $\hbar$ ด้วย $h/2\pi$ จะได้ว่า

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2}\left(\frac{2\pi^2 m e^4}{h^3 c}\right) \cdot hc \qquad \text{.......................... (1.57)}$$

โดยค่า c หมายถึง ความเร็วของแสง จะเห็นว่าพจน์ในวงเล็บเป็นค่าคงที่ เราให้เท่ากับค่า R ดังนั้น

$$R = \frac{2\pi^2 m e^2}{h^3 c} \qquad \text{.......................... (1.58)}$$

ค่า R เราเรียกว่า ค่าคงที่ริดเบิร์ก (Rydberg constant) ซึ่งถ้าเป็นอะตอมอื่นที่ไม่ใช่ไฮโดรเจนอะตอม ค่า m ในสมการ (1.58) จะถูกแทนด้วยมวลลดทอน (reduced mass) สมการ (1.57) เขียนใหม่ได้ว่า

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} Rhc$$

หรือ $$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} E_H \qquad \text{.......................... (1.59)}$$

โดย E_H มีค่าเท่ากับ Rhc หมายถึง พลังงานรวมที่ต้องใช้ในการดึงอิเล็กตรอนจากไฮโดรเจนอะตอมปกติไปยังระยะอนันต์ พิจารณาสมการ (1.59) แล้วจะเห็นว่า ค่าพลังงานของไฮโดรเจน

อะตอม หรือ อิออนที่มีลักษณะคล้ายไฮโดรเจนอะตอมขึ้นอยู่กับค่าเลขควานตัมรวม (n) เพียงอย่างเดียว แต่เนื่องจาก n สัมพันธ์กับ l และ m โดย

$$n \geqslant l + 1$$

$$l \geqslant |m|$$

ซึ่ง m มีค่าเป็น 0, ±1, ±2,..........และมีค่าได้ $2l + 1$ ค่าจึงทำให้มีฟังก์ชันคลื่นอยู่จำนวน $2l + 1$ ฟังก์ชันที่มีค่า n, l เหมือนกัน มีพลังงานเท่ากัน (degeneracy)

ถึงตอนนี้ เราก็ได้คำตอบของ R (r), Θ (θ), Φ (∅) ครบ 3 ฟังก์ชันแล้ว ดังนั้นสมการ (1.16) จึงสามารถเขียนใหม่ได้ว่า

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varnothing) = R_{nl}(r)\, \Theta_{lm}(\theta)\, \Phi_m(\varnothing) \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots \ (1.60)$$

โดย ψ_{nlm} แทนฟังก์ชันคลื่นที่ขึ้นอยู่กับเลขควานตัม n, l และ m ซึ่งมีค่าได้ดังนี้

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$l \geqslant |m|$$

$$n \geqslant l + 1$$

หรืออาจเขียนใหม่ได้ว่า

principal quantum number, $n = 1, 2, 3, \ldots\ldots\ldots$

azimuthal quantum number, $l = 0, 1, 2, \ldots\ldots\ldots, n - 1$

magnetic quantum number, $m = -l, -l + 1, \ldots\ldots\ldots -1, 0, +1, \ldots\ldots\ldots, +l - 1, +l$

สำหรับฟังก์ชัน R (r), Θ (θ), Φ (∅) มีรูปแบบของฟังก์ชันขั้นสุดท้ายเป็นดังนี้

$$\Phi_m(\varnothing) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\, e^{i m \varnothing} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots \ (1.61)$$

$$\Theta_{lm}(\theta) = \left\{ \frac{(2l+1)}{2} \; \frac{(l - |m|)!}{(l - |m|)!} \right\}^{1/2} p_l^{|m|}(\cos\theta) \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots \ (1.62)$$

$$R_{nl}(r) = -\left[\left(\frac{2Z}{n a_o} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n\,\{(n+l)!\}^3} \right]^{1/2} e^{-\rho/2} \rho^l L^{2l+1}_{n+l}(\rho) \qquad \ldots\ldots\ldots \ (1.63)$$

โดย $\Phi_m(\varnothing)$ เป็นฟังก์ชันที่ขึ้นอยู่กับเลขควานตัม m อย่างเดียว

$\Theta_{lm}(\theta)$ เป็นฟังก์ชันที่ขึ้นอยู่กับเลขควานตัม l กับ m

$R_{nl}(r)$ เป็นฟังก์ชันที่ขึ้นอยู่กับเลขควานตัม n กับ l

ฟังก์ชัน $\Phi(\varnothing)$ $\Theta(\theta)$ เป็นฟังก์ชันเชิงมุม (angular part) ของ ψ เรียกว่า **surface - harmonic wave function** ส่วนฟังก์ชัน $R_{nl}(r)$ เป็นฟังก์ชันเชิงรัศมี (radial part) ของ ψ เรียกว่า **radial function** $P_l^{|m|}(\cos\theta)$ เป็นฟังก์ชันเลอจองด์สมทบที่มี degree l, order $|m|$ (ซึ่งค่าของ l เป็น 0, 1, 2..... และค่าของ $|m|$ เป็น 0, 1, 2,.....l) กรณีที่ค่า $|m| = 0$ ฟังก์ชัน $P_l^{|m|}(\cos\theta)$ จะกลายเป็น $P_l^0(\cos\theta)$ เราเรียกฟังก์ชันนี้ว่า **เลอจองด์ฟังก์ชัน,** $L^{2l+1}_{n+l}(\rho)$ เป็นพหุนามลาแกร์สมทบ (associated Laguerre Polynomial) ที่มี degree $n-l-1$, order $2l+1$ ส่วนฟังก์ชัน $e^{-\rho/2}\rho^l L^{2l+1}_{n+l}(\rho)$ เราเรียกว่า **ฟังก์ชันลาแกร์สมทบ**

ค่า ρ สัมพันธ์กับ r โดย

$$\rho = \frac{2Zr}{n a_o} \qquad \text{.......................... (1.64)}$$

และ
$$a_o = \frac{\hbar^2}{m e^2} \qquad \text{.......................... (1.65)}$$

ตามทฤษฎีควานตัมเก่า ค่า a_o ก็คือ ค่ารัศมีวงในสุดของไฮโดรเจนอะตอมนั่นเอง

เงื่อนไขที่ใช้ในการนอร์แมไลซ์ฟังก์ชันคลื่นตามสมการ (1.60) คือ

$$\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \psi^*_{nlm}(r,\theta,\varnothing)\ \psi_{nlm}(r,\theta,\varnothing)\ r^2\sin\theta\, d\varnothing\, d\theta\, dr = 1$$

ซึ่งเราสามารถแยกนอร์แมไลซ์ฟังก์ชัน R, Θ, Φ ทีละฟังก์ชันได้โดยให้

$$\int_0^{2\pi} \Phi^*_m(\varnothing)\ \Phi_m(\varnothing)\ d\varnothing = 1$$

$$\int_0^{\pi} |\Theta_{lm}(\Theta)|^2 \sin\theta\, d\theta = 1$$

$$\int_0^{\infty} |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr = 1$$

ตัวอย่าง ฟังก์ชันคลื่นที่นอร์แมไลซ์แล้ว สำหรับบางค่าของเลขควานตัม n, l, m ได้รวบรวมไว้แล้วในตาราง 1.1, 1.2 และ 1.3 ดังนี้

ตารางที่ 1.1 ฟังก์ชัน $\Phi_m(\varnothing)$

$\Phi_o(\varnothing)$	$=$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$		
$\Phi_1(\varnothing)$	$=$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\, e^{i\varnothing}$	หรือ	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos\varnothing$
$\Phi_{-1}(\varnothing)$	$=$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\, e^{-i\varnothing}$	หรือ	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin\varnothing$
$\Phi_2(\varnothing)$	$=$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\, e^{i2\varnothing}$	หรือ	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos 2\varnothing$
$\Phi_{-2}(\varnothing)$	$=$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\, e^{-i2\varnothing}$	หรือ	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin 2\varnothing$

ตารางที่ 1.2 ฟังก์ชัน $\Theta_{lm}(\theta)$ (ฟังก์ชันเลอจองด์สมทบที่นอร์แมไลซ์แล้ว)

l	ชนิดของออร์บิทัล*	m	$\Theta_{lm}(\theta)$
0	s	0	$\Theta_{00}(\theta) = \sqrt{2}/2$
1	p	0	$\Theta_{10}(\theta) = \frac{\sqrt{6}}{2}\cos\theta$
		±1	$\Theta_{1\pm1}(\theta) = \frac{\sqrt{3}}{2}\sin\theta$
2	d	0	$\Theta_{20}(\theta) = \frac{\sqrt{10}}{4}(3\cos^2\theta - 1)$
		±1	$\Theta_{2\pm1}(\theta) = \frac{\sqrt{15}}{2}\sin\theta\cos\theta$
		±2	$\Theta_{2\pm2}(\theta) = \frac{\sqrt{15}}{4}\sin^2\theta$
3	f	0	$\Theta_{30}(\theta) = \frac{3\sqrt{14}}{4}(\frac{5}{3}\cos^3\theta - \cos\theta)$
		±1	$\Theta_{3\pm1}(\theta) = \frac{\sqrt{42}}{8}\sin\theta\,(5\cos^2\theta - 1)$
		±2	$\Theta_{3\pm2}(\theta) = \frac{\sqrt{105}}{4}\sin^2\theta\cos\theta$
		±3	$\Theta_{3\pm3}(\theta) = \sqrt{\frac{70}{8}}\sin^3\theta$

* กำหนดตามค่าของ *l*

ตารางที่ 1.3 **Hydrogenlike Radial Wave function, $R_{nl}(r)$**

n	**shell	l	ชนิดของออร์บิทัล	$R_{nl}(r)$
1	K	0	1s	$R_{10}(r) = (Z/a_o)^{3/2}\ 2e^{-\rho/2}$
2	L	0	2s	$R_{20}(r) = \frac{(Z/a_o)^{3/2}}{2\sqrt{2}}(2-\rho)\ e^{-\rho/2}$
		1	2p	$R_{21}(r) = \frac{(Z/a_o)^{3/2}}{2\sqrt{6}}\ \rho\ e^{-\rho/2}$
3	M	0	3s	$R_{30}(r) = \frac{(Z/a_o)^{3/2}}{9\sqrt{3}}(6-6\rho+\rho^2)\ e^{-\rho/2}$
		1	3p	$R_{31}(r) = \frac{(Z/a_o)^{3/2}}{9\sqrt{6}}(4-\rho)\ \rho\ e^{-\rho/2}$
		2	3d	$R_{32}(r) = \frac{(Z/a_o)^{3/2}}{9\sqrt{30}}\ \rho^2\ e^{-\rho/2}$
4	N	0	4s	$R_{40}(r) = \frac{(Z/a_o)^{3/2}}{96}(24-36\rho+12\rho^2-\rho^3)\ e^{-\rho/2}$
		1	4p	$R_{41}(r) = \frac{(Z/a_o)^{3/2}}{32\sqrt{15}}(20-10\rho+\rho^2)\ \rho\ e^{-\rho/2}$
		2	4d	$R_{42}(r) = \frac{(Z/a_o)^{3/2}}{96\sqrt{5}}(6-\rho)\ \rho^2 e^{-\rho/2}$
		3	4f	$R_{43}(r) = \frac{(Z/a_o)^{3/2}}{96\sqrt{35}}\ \rho^3 e^{-\rho/2}$

** กำหนดตามค่า n

ฟังก์ชันคลื่นรวมของไฮโดรเจนอะตอม และ อิออนที่มีลักษณะคล้ายไฮโดรเจนอะตอมได้จาก ผลคูณของฟังก์ชันทั้ง 3 นี้ เช่น เมื่อ $n = 1$, $l = 0$, $m = 0$

$$\psi_{100} = \psi_{1s} = \Phi_0(\varnothing) \cdot \Theta_{00}(\theta) \cdot R_{10}(r)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\sqrt{2}}{2} \left(\frac{Z}{a_o}\right)^{3/2} 2e^{-\rho/2}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_o}\right)^{3/2} e^{-\rho/2}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_o}\right)^{3/2} e^{-\sigma} \qquad \text{(เมื่อเราให้ } \sigma = \rho/2)$$

สำหรับค่าตัวแปร σ ในที่นี้ เรากำหนดให้มีความสัมพันธ์กับตัวแปร ρ ดังนี้

$$\sigma = \frac{n\rho}{2} \quad \text{โดย } n = 1, 2, 3, \ldots \qquad \ldots\ldots (1.66)$$

ซึ่งจะเห็นว่าขึ้นอยู่กับค่าเลขควานตัมรวม (n), เนื่องจาก $\rho = 2\alpha r$, $\alpha = \frac{me^2Z}{\hbar^2 n}$ และ $a_o = \frac{\hbar^2}{me^2}$ หลังจากแทนค่าทั้งหมดนี้ลงในสมการ (1.66) แล้ว เราจะได้ความสัมพันธ์ระหว่าง σ กับ r เป็นดังนี้

$$\sigma = \frac{Zr}{a_o} \qquad \ldots\ldots (1.67)$$

ซึ่งจะเห็นว่าไม่ขึ้นกับเลขควานตัมตัวใดเลย ดังนั้น เราอาจเขียน ψ_{1s} ได้ใหม่ว่า

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_o} \qquad \ldots\ldots (1.68)$$

นั่นคือ ฟังก์ชันคลื่นของ 1s ออร์บิทัลไม่ขึ้นกับค่ามุม ขึ้นอยู่กับระยะระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียสแต่เพียงอย่างเดียว ดังนั้น การกระจายของอิเล็กตรอนควรเป็นลักษณะทรงกลมที่มีรัศมี r ซึ่งจะอธิบายรายละเอียดต่อไป

ตัวอย่าง เมื่อ $n = 2, \ l = 1, \ m = 0$

$$\psi_{210} = \psi_{2p\,(0)} = R_{21}(r) \cdot \Theta_{10}(\theta) \cdot \Phi_0(\varnothing)$$

$$= \frac{(Z/a_o)^{3/2}}{2\sqrt{6}} \rho e^{-\rho/2} \frac{\sqrt{6}}{2} \cos\theta \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

$$= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_o}\right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2} \cos\theta$$

$$= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_o}\right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2} \frac{z}{r}$$

กรณีนี้ เห็นได้ว่า ฟังก์ชันคลื่นของ $2p_{(0)}$ ออร์บิทัล นอกจากขึ้นกับค่า r แล้วเครื่องหมายของมันยังเปลี่ยนตามค่า z อีกด้วย ดังนั้นการกระจายของอิเล็กตรอนจะอยู่ในแนวแกน z เราจึงเรียก ออร์บิทัลแบบนี้ว่า $2p_z$ ออร์บิทัล

เมื่อ $n = 2, \ l = 1, \ m = 1$

$$\psi_{211} = \psi_{2p\,(1)} = R_{21}(r) \cdot \Theta_{11}(\theta) \cdot \Phi_1(\varnothing)$$

$$= R_{21}(r) \frac{\sqrt{3}}{2} \sin\theta \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos\varnothing$$

$$= \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} R_{21}(r) \sin\theta \cos\varnothing$$

$$= \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} R_{21}(r) \frac{x}{r}$$

จะเห็นว่า $\psi_{2p\,(1)}$ ขึ้นกับค่า r และเปลี่ยนเครื่องหมายตามค่า x ซึ่งจะได้การกระจายของอิเล็กตรอนอยู่ในแนวแกน x เราเรียก ออร์บิทัลแบบนี้ว่า $2p_x$ ออร์บิทัล

ในทำนองเดียวกัน เมื่อ $n = 2, \ l = 1, \ m = -1$ จะได้ค่าฟังก์ชันคลื่นของ $2p_{(-1)}$ ที่ขึ้นอยู่กับพจน์ $\sin\theta \sin\varnothing$ ซึ่งเท่ากับ y/r (ตาม 1.3) และในที่สุดจะได้ 2p ออร์บิทัลชนิดที่อิเล็กตรอนกระจายตามแนวแกน y ซึ่งเราเรียกว่า $2p_y$ ออร์บิทัล

ฟังก์ชันคลื่นของอิออนตัวอื่น ๆ ที่มีลักษณะคล้ายไฮโดรเจนอะตอมก็สามารถหาได้ด้วยวิธีเดียวกัน ดังตัวอย่างบางตัวที่แสดงไว้ในตารางที่ 1.4 ดังนี้

ตารางที่ 1.4 **Hydrogenlike Wave Function.**

n	l	m	ψ_{nlm} (r, θ ∅)
1	0	0	$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_o}\right)^{3/2} e^{-\sigma}$
2	0	0	$\psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_o}\right)^{3/2} (2-\sigma)\, e^{-\sigma/2}$
2	1	0	$\psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_o}\right)^{3/2} \sigma\, e^{-\sigma/2} \cos\theta$
2	1	±1	$\psi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_o}\right)^{3/2} \sigma\, e^{-\sigma/2} \sin\theta \cos\varnothing$
2	1	±1	$\psi_{2p_y} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_o}\right)^{3/2} \sigma\, e^{-\sigma/2} \sin\theta \sin\varnothing$
3	0	0	$\psi_{3s} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}}\left(\frac{Z}{a_o}\right)^{3/2} (27-18\sigma-2\sigma^2)\, e^{-\sigma/3}$
3	1	0	$\psi_{3p_z} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_o}\right)^{3/2} (6-\sigma)\, \sigma\, e^{-\sigma/3} \cos\theta$
3	1	±1	$\psi_{3p_x} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_o}\right)^{3/2} (6-\sigma)\, \sigma\, e^{-\sigma/3} \sin\theta \cos\varnothing$
			$\psi_{3p_y} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_o}\right)^{3/2} (6-\sigma)\, \sigma\, e^{-\sigma/3} \sin\theta \sin\varnothing$

1.2 ไฮโดรเจนอะตอมในสภาวะปกติ

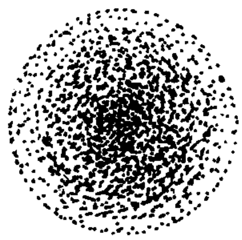
เนื่องจากเราไม่สามารถแปลความหมายทางกายภาพจากตัวฟังก์ชันคลื่นโดยตรงได้ ในการอธิบายคุณสมบัติของไฮโดรเจนอะตอมในสภาวะปกติ (หมายถึง สภาวะที่มีค่า n = 1, l = 0, m = 0) จึงต้องอาศัยสัจพจน์ (postulate) ทางกลศาสตร์ควานตัมข้อที่หนึ่ง คือ พิจารณาค่า probability distribution function ของมัน ($\psi^*\psi$ หรือ ψ^2)

เพราะว่าไฮโดรเจนอะตอมมีค่า $Z = +1$ ดังนั้นฟังก์ชันคลื่นของ 1s ออร์บิทัลตามสมการ (1.68) อาจเขียนใหม่ได้ว่า

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_o^3}} e^{-r/a_o} \qquad \text{.......................... (1.69)}$$

ดังนั้น
$$\psi^*\psi = \psi^2_{1s} = \frac{1}{\pi a_o^3} e^{-2r/a_o} \qquad \text{.......................... (1.70)}$$

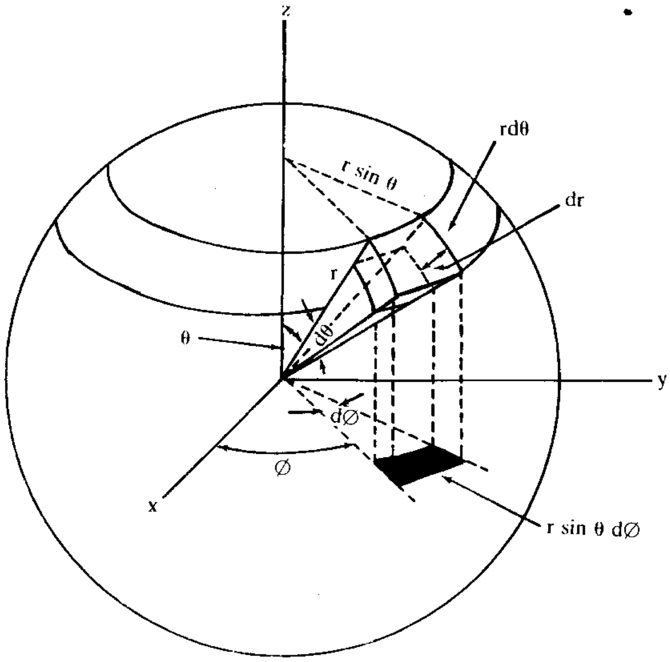
สมการ (1.70) แสดงให้เห็นว่าการกระจายอิเล็กตรอนรอบนิวเคลียสไม่ขึ้นกับค่ามุม θ และ $\varnothing$ แต่ขึ้นกับค่า r อย่างเดียว และ ψ^2_{1s} มีค่ามากที่สุดที่ระยะ $r = 0$ (ตรงนิวเคลียส) ดังนั้นไฮโดรเจนอะตอมปกติจะมีลักษณะเป็นทรงกลม (คือ ลักษณะของ 1s ออร์บิทัลนั่นเอง) แสดงได้ดังรูป 1.2



รูป 1.2 การกระจายของอิเล็กตรอนรอบนิวเคลียสของไฮโดรเจนอะตอมปกติ

เนื่องจากค่า ψ^2_{1s} แสดงถึงความน่าจะเป็นที่จะพบอิเล็กตรอน ตรงจุดจุดหนึ่งภายในปริมาตรเล็ก ๆ ($d\tau$) ซึ่งหมายถึงโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร บางทีเราจึงเรียกค่า ψ^2_{1s} นี้ว่า **probability density ของไฮโดรเจนอะตอมปกติ** ฉะนั้นผลคูณระหว่างค่า probability density กับ $d\tau$ ก็จะหมายถึงโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอน**ทั่วทั้งบริเวณ**ที่มีปริมาตร $d\tau$ นั้น

ในที่นี้ $d\tau = r^2 dr \sin\theta \, d\theta d\varnothing$ (ดูรูป 1.3)



รูป 1.3 แสดงปริมาตรเชิงอนุพันธ์ในพิกัดเชิงขั้วทรงกลม

ดังนั้น $\psi_{1s}^2\, d\tau = \frac{1}{\pi a_o^3} e^{-2r/a_o}\; r^2 dr\, \sin\theta d\theta d\varnothing$ .... (1.71)

อินทิเกรตสมการ (1.71) ตาม θ และ ∅ (นั่นคือ อินทิเกรตตามผิวของทรงกลม) จะได้ว่า

$$\int \psi_{1s}^2 dr = \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varnothing \; \frac{1}{\pi a_o^3} e^{-2r/a_o}\; r^2 dr$$

$$= 4\pi\; r^2 \frac{1}{\pi a_o^3} e^{-2r/a_o}\; dr$$

$$= \frac{4}{a_o^3} e^{-2r/a_o}\; r^2\, dr$$

กำหนดให้ D(r) dr เป็นโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนที่ระยะห่างจากนิวเคลียสระหว่าง r กับ r + dr (คือภายในบริเวณที่มีปริมาตร $4\pi r^2 dr$ หรือ ปริมาตรของ spherical shell ที่หนา dr อยู่ห่างจากนิวเคลียสระยะ r) ดังนั้น

$D(r)\; dr = \frac{4}{a_o^3} e^{-2r/a_o}\; r^2\, dr$ .... (1.72)

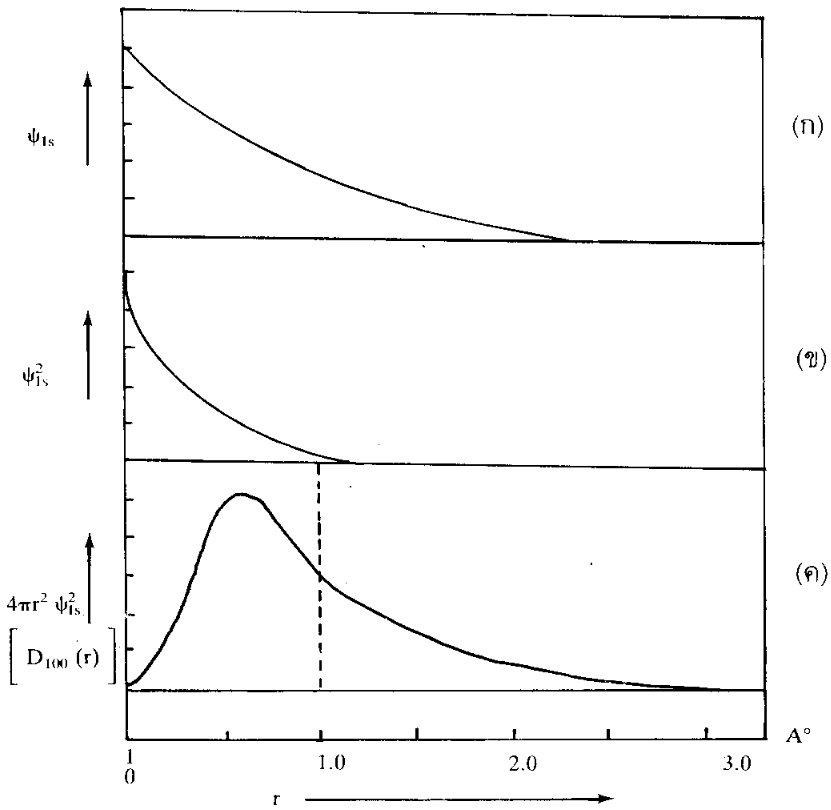
ฟังก์ชัน D (r) เราเรียกว่า **radial distribution function** หรือ **probability distribution** สำหรับค่า **r** โดยทั่วไปมีค่าเท่ากับ $R^2_{nl}(r) \cdot r^2$ แต่สำหรับ s ออร์บิทัล (l = o) ค่า ψ ไม่ขึ้นกับมุม ฟังก์ชัน D (r) จะกลายเป็น

$$D(r) \quad = \quad 4\pi r^2 \psi_s^2$$

ในที่นี้ D (r) เป็น radial distribution function สำหรับค่า n = 1, l = 0, m = 0 ดังนั้น

$$\begin{aligned} D_{100}(r) &= 4\pi r^2 \psi_{100}{}^2 \\ &= 4\pi r^2 \psi_{1s}{}^2 \\ &= \frac{4r^2}{a_0{}^3} e^{-2r/a_o} \qquad \text{.........................} \quad (1.73) \end{aligned}$$

เมื่อนำสมการ (1.69), (1.70) และ (1.73) มาพลอตกราฟระหว่างฟังก์ชันทั้ง 3 กับ r จะได้ดังรูป 1.4



รูป 1.4 แสดงกราฟที่พลอตระหว่าง r กับ (ก) ψ_{1s} (ข) ψ^2_{1s} และ (ค) $4\pi r^2 \psi^2_{1s}$

จากกราฟ (ค) จะเห็นว่าโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนบริเวณห่างจากนิวเคลียสประมาณ 1 อังสตรอม ยังมีค่าสูงอยู่ นั่นคือ ไฮโดรเจนอะตอมมี "ขนาด" ใกล้เคียงกับที่บอห์รเคยคิดไว้ จากกราฟเดียวกันยังพบต่อไปอีกว่า D (r) มีค่าสูงสุดที่ระยะ $r = a_0 = 0.529$ อังสตรอม ซึ่งเป็นค่าเดียวกับรัศมีของบอห์ร

คราวนี้ ถ้าลองพิจารณาค่าระยะเฉลี่ย หรือ ค่า expectation value ของ r ($\bar{r}_{mlm}$)* ระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียสของไฮโดรเจนอะตอมดูบ้าง จะได้ว่า

$$\bar{r}_{nlm} = \iiint \psi^*_{nlm}\, r\, \psi_{nlm}\, r^2 dr\, \sin\theta d\theta d\varnothing$$

$$\bar{r}_{100} = \frac{4}{a_0^3} \int_0^{\infty} e^{-2r/a_0}\, r^3\, dr$$

$$= \frac{4}{a_0^3} \left[\frac{3\,!}{(2/a_0)^4} \right]^{**}$$

$$= \frac{3}{2}\, a_0$$

ซึ่งตัวเลขนี้ตรงกับค่าที่คำนวณได้จากวงโคจรของบอห์รในกรณีที่ $k = 0$ (k คืออะซิมุทัลควานตัมนัมเบอร์ ในทฤษฎีควานตัมแบบเก่า) และ ถ้าให้ $k^2 = l(l+1)$ เราจะพบว่าสำหรับค่า n ค่าเดียวกัน ค่าเฉลี่ยของ r ก็ตรงกับทฤษฎีของบอห์รเช่นกัน คือ

$$\bar{r}_{nlm} = \frac{n^2 a_0}{Z} \left[1 + \frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right\} \right] \qquad \text{.........................} \quad (1.74)$$

ในขณะที่ค่าที่คำนวณได้จากวงโคจรของบอห์รเป็น

$$\bar{r}_{nk} = \frac{n^2 a_0}{Z} \left[1 + \frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{k^2}{n^2} \right\} \right] \qquad \text{.........................} \quad (1.75)$$

สำหรับค่าเฉลี่ยของ r ยกกำลังต่าง ๆ ก็ได้ผลในทำนองเดียวกับค่า $\bar{r}_{nlm}$ คือจะต่างจากทฤษฎีควานตัมแบบเก่า (ทฤษฎีของบอห์ร) ตรงที่เปลี่ยนจาก k^2 เป็น $l(l+1)$ (โปรดดูตัวอย่างในตารางที่ 1.5)

---

* ในตำราบางเล่มใช้สัญลักษณ์ $\langle r \rangle$

** $\int_0^{\infty} e^{-\beta r}\, r^n\, dr = \frac{n\,!}{\beta^{n+1}}$

ตารางที่ 1.5 เปรียบเทียบค่าเฉลี่ยของ r^s ระหว่างกลศาสตร์ของคลื่นกับทฤษฎีควานตัมแบบเก่า

$\overline{r^s}$	**กลศาสตร์ของคลื่น**	**ทฤษฎีควานตัมแบบเก่า**
$\overline{r^2}$	$\frac{a_o^2 n^4}{Z^2}\left[1+\frac{3}{2}\left\{1-\frac{l(l+1)-⅓}{n^2}\right\}\right]$	$\frac{a_o^2 n^4}{Z^2}\left[1+\frac{3}{2}\left(1-\frac{k^2}{n^2}\right)\right]$
$\overline{\left(\frac{1}{r}\right)}$	$\frac{Z}{a_o n^2}$	$\frac{Z}{a_o n^2}$
$\overline{\left(\frac{1}{r^2}\right)}$	$\frac{Z^2}{a_o^2 n^3 (l+½)}$	$\frac{Z^2}{a_o^2 n^3 k}$
$\overline{\left(\frac{1}{r^3}\right)}$	$\frac{Z^3}{a_o^3 n^3 l (l+½)(l+1)}$	$\frac{Z^3}{a_o^3 n^3 k^3}$

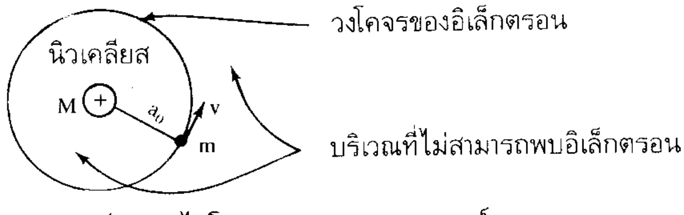
นอกจากนี้ ค่าเฉลี่ยของโมเมนตัมเชิงเส้นยกกำลังสอง ($\overline{P^2}_{nlm}$) และ ค่ารากที่สองของค่าเฉลี่ยของความเร็วอิเล็กตรอนยกกำลังสอง ($\sqrt{\overline{v^2}_{nlm}}$) ก็ตรงกับทฤษฎีของบอห์รเช่นกัน คือ

$$\overline{P^2}_{nlm} = \left(\frac{Z m e^2}{n \hbar}\right)^2 \qquad \text{.......................... (1.76)}$$

$$\sqrt{\overline{v^2_{nlm}}} = \frac{Z e^2}{n \hbar} \qquad \text{.......................... (1.77)}$$

ซึ่งสำหรับไฮโดรเจนอะตอม, รากที่สองของค่าเฉลี่ยของโมเมนตัมเชิงเส้นยกกำลังสองมีค่าเท่ากับ $m e^2/\hbar$ และ รากที่สองของค่าเฉลี่ยของความเร็วอิเล็กตรอนยกกำลังสองมีค่าเท่ากับ $e^2/\hbar$ หรือ 2.185×10^8 ซม. ต่อ วินาที

อย่างไรก็ตาม ถึงแม้สมการคลื่นของชโรดินเจอร์ สามารถอธิบายคุณสมบัติเหล่านี้ได้ตรงกับทฤษฎีของบอห์รเป็นส่วนใหญ่ แต่ยังมีข้อแตกต่างอยู่อย่างหนึ่งคือ ความหมายของค่า a_0 ตามทฤษฎีของบอห์ร ค่า a_0 หมายถึง รัศมีของวงกลมที่แทนวงโคจรของอิเล็กตรอนรอบนิวเคลียส เราไม่สามารถพบอิเล็กตรอนนอกเหนือบริเวณ $r = a_0$ ได้เลย ดังรูป 1.5



รูป 1.5 ไฮโดรเจนอะตอมของบอห์ร

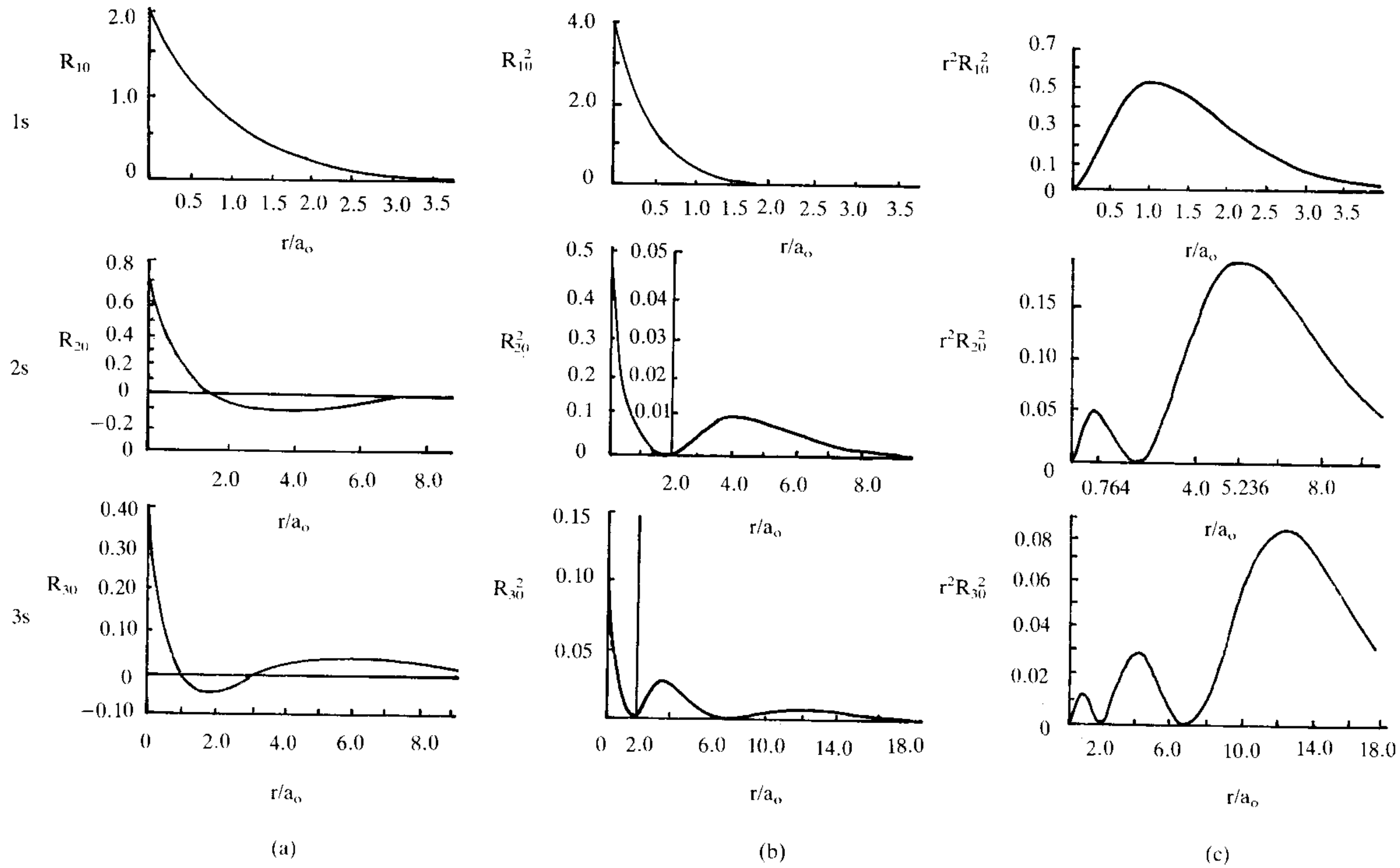
แต่ค่า a_o ที่ได้จากสมการคลื่นของชโรดินเจอร์เป็นระยะห่างจากนิวเคลียสที่เป็นไปได้มากที่สุด (most probable distance) ที่เราสามารถพบอิเล็กตรอนได้ นอกจากที่ระยะ a_o ตรงบริเวณอื่นก็สามารถพบอิเล็กตรอนได้เช่นกันโดยโอกาสที่จะพบเป็นไปตามฟังก์ชัน $D(r)$ ซึ่งค่า r เป็นไปได้ตั้งแต่ศูนย์ถึงระยะอนันต์นั่นคือ ที่ระยะห่างออกมาจากนิวเคลียส $(r > 0)$ ไม่ว่าจะเป็นบริเวณใดก็ตาม (นอกจากระยะอนันต์) โอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนจะไม่เป็นศูนย์

1.3 การแปลความหมายฟังก์ชันคลื่นของอิออนที่มีลักษณะคล้ายไฮโดรเจนอะตอม

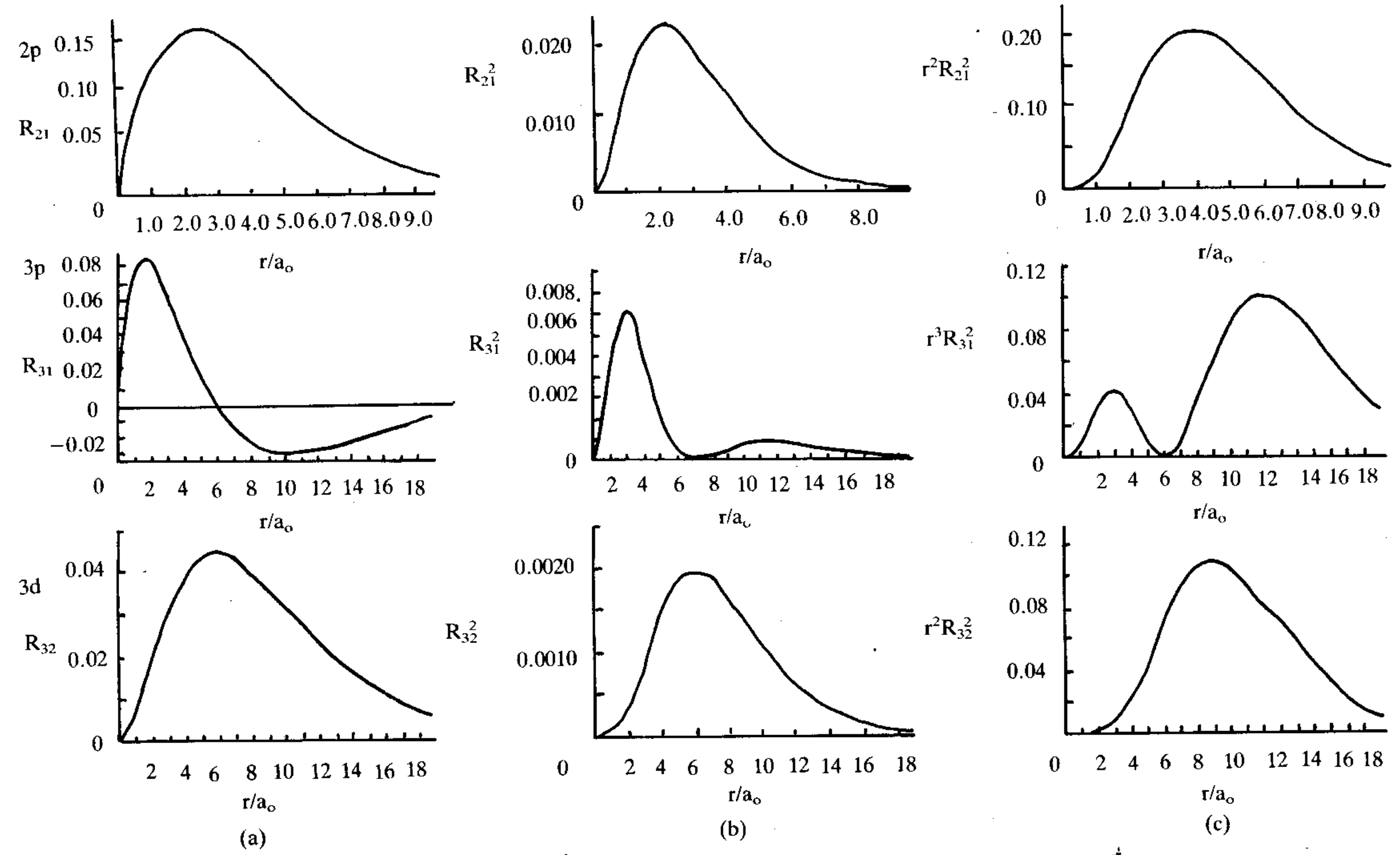
เนื่องจากฟังก์ชันคลื่นของอิออนที่มีลักษณะคล้ายไฮโดรเจนอะตอมประกอบด้วยฟังก์ชัน 2 ชนิด คือ ฟังก์ชันเชิงรัศมี (R_{nl}) และฟังก์ชันเชิงมุม $(\Theta_{lm}\ \Phi_m)$ ในการแปลความหมายฟังก์ชันคลื่น ดังกล่าว เราจะแยกอธิบายฟังก์ชันแต่ละชนิดดังนี้

ฟังก์ชันเชิงรัศมี

กราฟที่พลอตระหว่าง $R_{nl}(r)$, $R^2_{nl}(r)$ และ $r^2R^2_{nl}(r)$ เมื่อ $n = 1, 2, 3$ และ $l = 0, 1, 2$ กับ r/a_o แสดงได้ดังรูป 1.6



รูป 1.6 แสดงกราฟที่พลอตระหว่าง $r_{nl}(r)$, $R_{nl}^2(r)$ และ $r^2R_{nl}^2(r)$ เมื่อ $n = 1, 2, 3$ และ $l = 0$ กับ r/a_o



รูป 1.6 (ต่อ) แสดงกราฟที่พลอตระหว่าง $R_{nl}(r)$, $R_{nl}^2(r)$ และ $r^2R_{nl}^2(r)$ เมื่อ $n = 2, 3$ และ $l = 1, 2$ กับ r/a_o

จะเห็นว่ากราฟในรูป 1.6 (a) แสดงถึงความแตกต่างระหว่าง s– ฟังก์ชัน (ฟังก์ชันที่มีค่า l เท่ากับศูนย์) กับฟังก์ชันอื่น คือ ที่ระยะ $r = 0$ ในขณะที่ฟังก์ชันอื่นมีค่าเป็นศูนย์ แต่ s– ฟังก์ชัน ไม่เป็นศูนย์ นอกจากนี้จะเห็นว่าฟังก์ชัน $R_{nl}(r)$ ตัดแกน r/a_o (R_{nl} มีค่าศูนย์) เป็นจำนวน $\mathbf{n} - l - 1$ ครั้งในช่วง r ตั้งแต่ศูนย์ถึงระยะอนันต์ หรือพูดใหม่ได้ว่าในช่วง $0 \leq r \leq \infty$ มีจำนวนบัพอยู่ $n - l - 1$ บัพ*

รูป 1.6 (b) แสดงถึงความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ระยะห่างจากนิวเคลียสค่าต่าง ๆ ในทิศทางอันหนึ่ง (ค่า θ และ $\varnothing$ คงที่) ซึ่งจะพบว่า **ที่นิวเคลียส** s– ออร์บิทัล มีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนมากพอสมควร ในขณะที่ p และ d– ออร์บิทัล โอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนตรงนิวเคลียสมีค่าเป็นศูนย์

ฟังก์ชัน $r^2R^2_{nl}$ ที่พลอตในรูป 1.6 (c) หมายถึง ค่า radial distribution function นั่นคือ แสดงถึงความน่าจะเป็นต่อหนึ่งหน่วยระยะทางที่สามารถพบอิเล็กตรอนตรงระยะห่างจากนิวเคลียส r โดยไม่คำนึงถึงทิศทาง รูป 1.6 (c) แสดงให้เห็นว่าค่าสูงสุดของฟังก์ชัน $r^2 R^2_{nl}$ มีจำนวนแตกต่างกันขึ้นอยู่กับค่า n กับ l โดยค่าสูงสุดจะมีจำนวน $\mathbf{n} - l$ ค่าในแต่ละฟังก์ชัน ดังนั้น 1s ($n = 1, l = 0$), 2p ($n = 2, l = 1$) และ 3d ($n = 3, l = 2$) ออร์บิทัลจึงมีค่าสูงสุดอยู่เพียงค่าเดียว ที่ระยะ a_o/Z, $4a_o/Z$ และ $9a_o/Z$ ตามลำดับ จากค่าสูงสุดของฟังก์ชัน $r^2 R^2_{nl}$ นี้ทำให้เราทราบถึง "ขนาด" ของออร์บิทัลอย่างคร่าว ๆ ได้ เช่น ตัวอย่างข้างบน ขนาดของ 1s ออร์บิทัลจะเล็กกว่า 2p ขนาดของ 2p เล็กกว่า 3d เป็นต้น และ ถ้าเปรียบเทียบออร์บิทัลชนิดเดียวกัน (ค่า l เหมือนกัน) ที่มีค่า n ต่างกัน จะเห็นว่า ยิ่งค่า n เพิ่มขึ้นขนาดของออร์บิทัลยิ่งโตขึ้นด้วย (ดูรูป 1.6 (c) 3 รูปบน) นั่นคือขนาดของ s– ออร์บิทัลเรียงลำดับได้ดังนี้ $1s < 2s < 3s$

ฟังก์ชันเชิงมุม

ในการพิจารณาฟังก์ชันเชิงมุมของ ψ_{nlm} เราสนใจทั้งฟังก์ชัน $\Theta\Phi\,(l, m)$ และ ฟังก์ชัน $|\Theta\Phi\,(l, m)|^2$ ฟังก์ชันทั้งสองชนิดนี้มีลักษณะต่างกันทั้งรูปร่างและเครื่องหมายของมัน กล่าวคือ ฟังก์ชัน $\Theta\Phi\,(l, m)$ จะมีเครื่องหมายต่างกันในอาณาบริเวณที่ต่างกัน ซึ่งไม่มีความหมายทางกายภาพ อย่างไรก็ตามลักษณะเช่นนี้เป็นประโยชน์ในแง่ที่จะนำไปใช้พิจารณาสมมาตร (symmetry) และใช้คำนวณหาค่าอินทิเกรตของฟังก์ชันคลื่น ในลักษณะต่าง ๆ ค่า $\Theta\Phi\,(l, m)$ สำหรับบางค่าของ l กับ m แสดงได้ดังตาราง 1.6

---

* บริเวณที่ค่าฟังก์ชันคลื่นเป็นศูนย์เราเรียกว่า บัพ

ตาราง 1.6 ค่า ΘΦ (l, m) สำหรับค่า l = 0, 1, 2, m = 0, ±1, ±2

l	m	ΘΦ (l, m)
0	0	$1/2\sqrt{\pi}$
1	0	$(\sqrt{3}/2\sqrt{\pi})\cos\theta$
1	1	$(\sqrt{3}/2\sqrt{\pi})\sin\theta\cos\varnothing$ หรือ $\sqrt{3/8\pi}\sin\theta\, e^{i\varnothing}$
1	−1	$(\sqrt{3}/2\sqrt{\pi})\sin\theta\sin\varnothing$ หรือ $\sqrt{3/8\pi}\sin\theta\, e^{-i\varnothing}$
2	0	$(\sqrt{5}/4\sqrt{\pi})(3\cos^2\theta - 1)$
2	1	$(\sqrt{15}/2\sqrt{\pi})\sin\theta\cos\theta\cos\varnothing$
2	−1	$(\sqrt{15}/2\sqrt{\pi})\sin\theta\cos\theta\sin\varnothing$
2	2	$(\sqrt{15}/4\sqrt{\pi})\sin^2\theta\cos 2\varnothing$
2	−2	$(\sqrt{15}/4\sqrt{\pi})\sin^2\theta\sin 2\varnothing$

หมายเหตุ ค่า ΘΦ (l, m) เหมือนกันสำหรับค่า l, m ที่เหมือนกัน ถึงแม้ค่า n จะต่างกัน

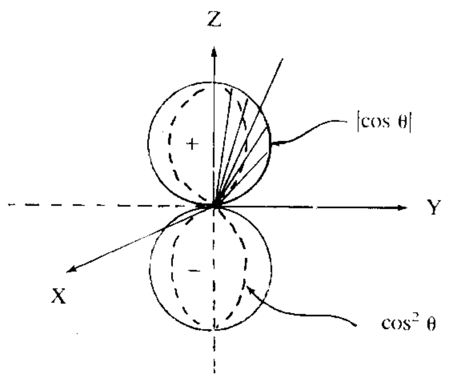
สำหรับฟังชัน $\left[\Theta\Phi(l, m)\right]^2$ จะมีเครื่องหมายบวกเสมอในทุกอาณาบริเวณ แสดงถึงค่า probability density ของฟังก์ชันคลื่น

จากตาราง 1.6 จะเห็นว่าฟังก์ชัน ΘΦ (0, 0) มีค่าคงที่เท่ากับ $1/2\sqrt{\pi}$ ไม่ขึ้นกับมุม θ และ Φ ดังนั้นฟังก์ชัน $\left[\Theta\Phi(0, 0)\right]^2$ ก็มีค่าคงที่ด้วย (เท่ากับ $1/4\pi$) แสดงว่าการกระจายของอิเล็กตรอนรอบนิวเคลียสเป็นแบบทรงกลมที่สมมาตรรอบจุดกำเนิด (spherical symmetric) ค่า $1/2\sqrt{\pi}$ ของฟังก์ชัน ΘΦ (0, 0) แสดงว่าฟังก์ชัน ΘΦ (0, 0) มีเครื่องหมายบวกในทุกอาณาบริเวณ

สำหรับฟังก์ชันเชิงมุมของ P_z ออร์บิทัล จะพิจารณาจากค่า ΘΦ (1, 0) ในตาราง 1.6 คือ

$$\Theta\Phi(1, 0) = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}\cos\theta \qquad \text{.........................} \quad (1.78)$$

จะเห็นว่าฟังก์ชัน $\Theta\Phi(1, 0)$ มีค่าสูงสุดเมื่อ $\theta = 0$ และ $\theta = 180°$ แต่มีค่าเป็นศูนย์ เมื่อ $\theta = 90°$ และฟังก์ชันมีค่าเป็นบวกเหนือระนาบ xy (ค่า $\cos\theta$ เป็นบวก เมื่อ $\theta = 0 \rightarrow 90°$) มีค่าเป็นลบใต้ระนาบ xy (ค่า $\cos\theta$ เป็นลบ เมื่อ $\theta = 90° \rightarrow 180°$) ดังรูป 1.7



รูป 1.7 ฟังก์ชันเชิงมุมของ P_z ออร์บิทัล

ส่วนฟังก์ชัน $\left[\Theta\Phi(1, 0)\right]^2$ แสดงได้ตามเส้นประในรูป 1.7 ซึ่ง lobe ทั้งสองของฟังก์ชัน $\left[\Theta\Phi(1, 0)\right]^2$ มีค่าเป็นบวกอย่างเดียว และ ขนาดของ lobe แคบกว่าของฟังก์ชัน $\Theta\Phi(1, 0)$ รูป 1.7 ยังแสดงอีกว่า ทุก ๆ จุดบนระนาบ xy ค่าฟังก์ชันคลื่นเป็นศูนย์ เราเรียกระนาบที่มีค่าฟังก์ชันคลื่นเป็นศูนย์นี้ว่า **ระนาบเชิงบัพ (nodal plane)**

การพิจารณาฟังก์ชัน $\Theta\Phi(1, 1)$ และ $\Theta\Phi(1, -1)$ เราจะเลือกฟังก์ชัน Φ ที่อยู่ในรูปฟังก์ชันเชิงซ้อน นั่นคือ พิจารณาจาก

$$\Theta\Phi(1, \pm 1) = (3/8\pi)^{1/2} \sin\theta \, e^{\pm i\varnothing} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots (1.79)$$

ซึ่งจะทำให้ได้ฟังก์ชัน $|\Theta\Phi(1, 1)|^2$ และ $|\Theta\Phi(1, -1)|^2$ ที่มีค่าเท่ากันและเป็นค่าจริง คือ

$$|\Theta\Phi(1, \pm 1)|^2 = \frac{3}{8\pi} \sin^2\theta \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots (1.80)$$

สมการ (1.80) นี้บอกให้ทราบว่าทั้งฟังก์ชัน $|\Theta\Phi(1, 1)|^2$ และ $|\Theta\Phi(1, -1)|^2$ จะแสดงการกระจายของอิเล็กตรอนที่เหมือนกัน คือ ฟังก์ชันมีค่าสูงสุดในระนาบ xy ซึ่งค่า $\theta = 90°$ (ค่า $\sin\theta$ มีค่าสูงสุด เมื่อ $\theta = 90°$) และเป็นศูนย์ในแกน z ($\theta = 0$)

สำหรับฟังก์ชัน $\Theta\Phi(1, 1)$ และ $\Theta\Phi(1, -1)$ เนื่องจากมันมีพลังงานเท่ากัน (ฟังก์ชันทั้งสองเป็น degenerate wave function) ถ้าไม่มีสนามไฟฟ้าหรือสนามแม่เหล็กมาเกี่ยวข้อง เราสามารถรวมฟังก์ชันทั้งสองเข้าด้วยกันแบบผลบวกเชิงเส้น ได้ฟังก์ชันคลื่นใหม่ 2 ฟังก์ชันที่มีพลังงานเท่ากับฟังก์ชันเดิมทั้งสอง เราให้ฟังก์ชันคลื่นใหม่ทั้งสองเป็น ψ_1 และ ψ_2 ซึ่งมีรูปสมการดังนี้

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\Theta\Phi(1, 1) + \Theta\Phi(1, -1)\right] \qquad \text{(1.81)}$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}\,i}\left[\Theta\Phi(1, 1) - \Theta\Phi(1, -1)\right] \qquad \text{(1.82)}$$

โดยค่า $\frac{1}{\sqrt{2}}$ และ $\frac{1}{\sqrt{2}\,i}$ เป็นค่าคงที่ของการนอร์แมไลซ์ ถ้าแทนค่า $\Theta\Phi(1, \pm 1)$ จากสมการ (1.79) ลงใน (1.81) และ (1.82) และ ใช้สูตร

$$e^{i\varnothing} = \cos\varnothing + i\sin\varnothing$$

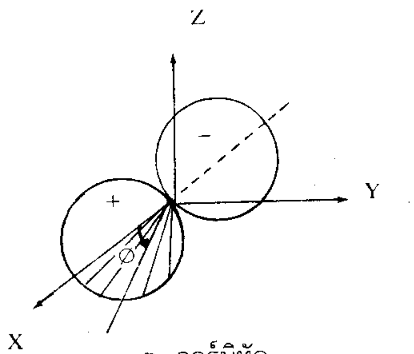
$$e^{-i\varnothing} = \cos\varnothing - i\sin\varnothing$$

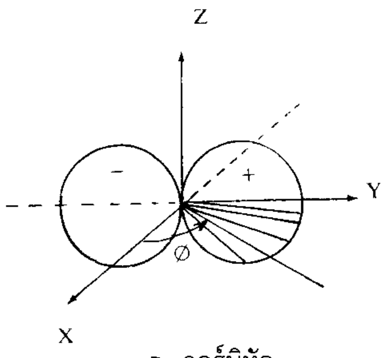
ก็จะได้คำตอบของ ψ_1 และ ψ_2 เป็น

$$\psi_1 = (\sqrt{3}/2\sqrt{\pi})\sin\theta\cos\varnothing \qquad \text{(1.83)}$$

$$\psi_2 = (\sqrt{3}/2\sqrt{\pi})\sin\theta\sin\varnothing \qquad \text{(1.84)}$$

ฟังก์ชันในสมการ (1.83) เราเรียกว่า P_x -ออร์บิทัล
ฟังก์ชันในสมการ (1.84) เราเรียกว่า P_y -ออร์บิทัล
ซึ่งแสดงได้ดังรูป 1.8





รูป 1.8 แสดงรูปร่าง P_x และ P_y ออร์บิทัล

จะเห็นว่าทั้ง P_x และ P_y มีรูปร่างเหมือนกับ P_z -ออร์บิทัลต่างกันที่ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนจะอยู่ตามแกน x สำหรับ P_x และ อยู่ตามแกน y สำหรับ P_y เท่านั้น

กรณีที่ $l = 2$ ซึ่ง m มีได้ 5 ค่า คือ 0, ±1, ±2 ทำให้ได้ฟังก์ชัน $\Theta\Phi\,(l, m)$ จำนวน 5 ฟังก์ชันด้วยกัน คือ

$$\Theta\Phi\,(2, 0) \quad = \quad \frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}}\,(3\cos^2\theta - 1) \qquad \text{..........................} \quad (1.85)$$

$$\Theta\Phi\,(2, 1) \quad = \quad \frac{\sqrt{15}}{\sqrt{8\pi}}\,\sin\theta\cos\theta\, e^{i\varnothing} \qquad \text{..........................} \quad (1.86)$$

$$\Theta\Phi\,(2, -1) \quad = \quad \frac{\sqrt{15}}{\sqrt{8\pi}}\,\sin\theta\cos\theta\, e^{-i\varnothing} \qquad \text{..........................} \quad (1.87)$$

$$\Theta\Phi\,(2, 2) \quad = \quad \frac{\sqrt{15}}{\sqrt{32\pi}}\,\sin^2\theta\, e^{i2\varnothing} \qquad \text{..........................} \quad (1.88)$$

$$\Theta\Phi\,(2, -2) \quad = \quad \frac{\sqrt{15}}{\sqrt{32\pi}}\,\sin^2\theta\, e^{-i2\varnothing} \qquad \text{..........................} \quad (1.89)$$

โดยการรวมสมการ (1.86) กับ (1.87) และสมการ (1.88) กับ (1.89) เข้าด้วยกันแบบ ผลบวกเชิงเส้นในทำนองเดียวกับการรวม $\Theta\Phi\,(1, 1)$ กับ $\Theta\Phi\,(1, -1)$ จะได้ฟังก์ชันคลื่นใหม่จำนวน 4 ฟังก์ชันที่มีพลังงานเท่ากับ $\Theta\Phi\,(2, 0)$ ในสมการ (1.85) ฟังก์ชันคลื่นทั้ง 5 ที่มีพลังงานเท่ากันนี้ เราเรียกว่า **d – ออร์บิทัล** ซึ่งมีรูปสมการดังนี้

$$d_{xz} \quad = \quad A_{xz}\sin\theta\cos\theta\cos\varnothing \qquad \text{..........................} \quad (1.90)$$

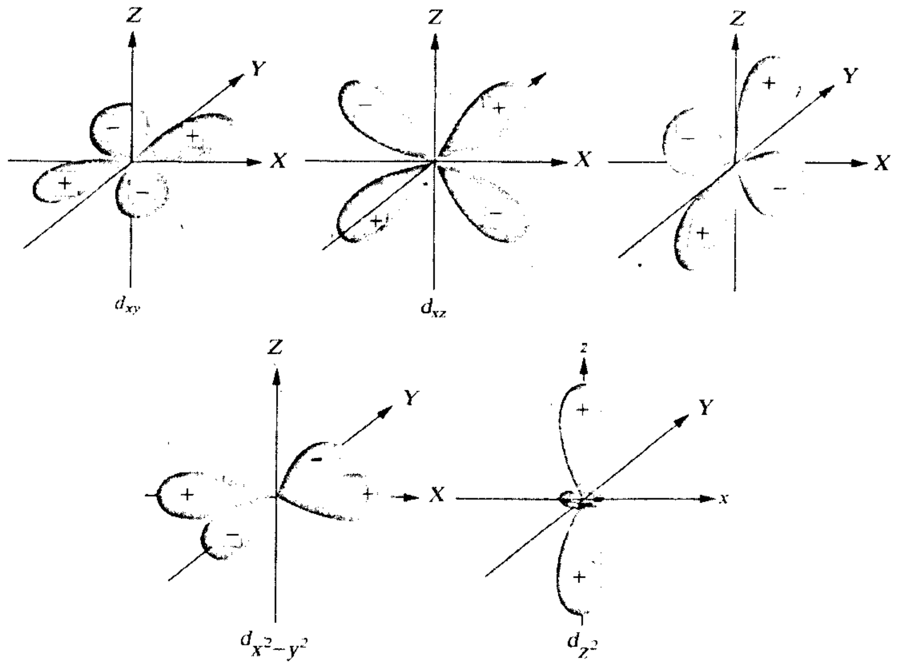
$$d_{yz} \quad = \quad A_{yz}\sin\theta\cos\theta\sin\varnothing \qquad \text{..........................} \quad (1.91)$$

$$d_{x^2-y^2} \quad = \quad A_{x^2-y^2}\sin^2\theta\cos 2\varnothing \qquad \text{..........................} \quad (1.92)$$

$$d_{xy} \quad = \quad A_{xy}\sin^2\theta\sin 2\varnothing \qquad \text{..........................} \quad (1.93)$$

อีก 1 ฟังก์ชันก็ คือ $\Theta\Phi\,(2, 0)$ นั่นเอง ซึ่งเราเรียกว่า d_{z^2} หรือ d_0 ค่า A's คือ ค่าคงที่ของการนอร์แมไลซ์

รูปร่างของ d– ออร์บิทัลทั้ง 5 ได้จากการพลอตฟังก์ชันเชิงมุมทั้ง 5 ตามสมการ (1.85), (1.90), (1.91), (1.92) และ (1.93) ซึ่งแสดงได้ดังรูป 1.9



รูป 1.9 แสดงรูปร่างของ d– ออร์บิทัล

แบบฝึกหัดบทที่ 1

1. จงเขียนรูปแสดงพิกัดคาร์ทีเซียนและพิกัดเชิงขั้วทรงกลมสำหรับไฮโดรเจนอะตอม
2. จงเขียนสมการคลื่นชโรดินเจอร์ ในพิกัดคาร์ทีเซียนสำหรับไฮโดรเจนอะตอม
3. จงพิสูจน์ว่า $\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}$

   กำหนดให้ $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$
4. กำหนดฟังก์ชัน $\Phi(\varnothing) = Ae^{im\varnothing}$ จงหาค่าคงที่ของการนอร์แมไลซ์ (A)
5. จงหาคำตอบฟังก์ชันคลื่นสำหรับไฮโดรเจนอะตอมตรงสภาวะ $n = 2, l = 0, m = 0$
6. จงแสดงให้เห็นว่า ψ_{1s} และ ψ_{2s} เป็นฟังก์ชันที่นอร์แมไลซ์แล้ว และออร์โทโกนัลซึ่งกันและกัน กำหนดให้

$$\psi_{1s} = \left(\frac{1}{\pi a_o^3}\right)^{1/2} e^{-r/a_o}$$

$$\psi_{2s} = \left(\frac{1}{32\pi a_o^3}\right)^{1/2} \left(2 - \frac{r}{a_o}\right) e^{-r/2a_o}$$

7. กำหนด $R_H = 2.178 \times 10^{-18}$ J จงคำนวณหาความยาวคลื่นในการเกิดทรานสิชัน 4 ค่าแรกใน Lyman series ของอิเล็กตรอนในไฮโดรเจนอะตอม พร้อมทั้งคำนวณค่าพลังงานอิออไนเซชันของอะตอมด้วย
8. จงพิสูจน์ว่าระยะที่เป็นไปได้มากที่สุด (most probable radius) ที่จะสามารถพบอิเล็กตรอนใน 1s ออร์บิทัลของไฮโดรเจนอะตอมมีค่าเท่ากับ a_o
9. จงคำนวณหาระยะเฉลี่ย $(\bar{r}_{1s})$ ของระยะระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียสในไฮโดรเจนอะตอมตรงสภาวะพื้น
10. ตำแหน่งที่เป็นไปได้มากที่สุดสำหรับอิเล็กตรอนในไฮโดรเจนอะตอมตรงสภาวะพื้นอยู่ตรงไหน
11. โอกาสที่จะพบ 1s อิเล็กตรอนภายในทรงกลมที่มีปริมาตร 3.14 pm^3 ซึ่งวางอยู่ ณ ตำแหน่งตรงนิวเคลียสและตรงระยะ a_o จากนิวเคลียสมีค่าเป็นเท่าใด
12. จงคำนวณความน่าจะเป็นที่จะพบ 1s อิเล็กตรอนที่อยู่นอกเขตรัศมีชั้นในสุดของบอห์ร

นีลส์ บอห์ร (1885 – 1962)

หลังจากได้รับปริญญาเอกจากมหาวิทยาลัยโคเพน-ฮาเกน ในปี 1911 บอห์รได้ทำงานร่วมกับ เจ.เจ. ทอมสัน และเออร์เนสท์ รัทเธอร์ฟอร์ด ในประเทศอังกฤษเป็นเวลา 1 ปี เขากลับมายังมหาวิทยาลัยโคเพนฮาเกน ในปี 1913 และใช้ชีวิตที่เหลือทั้งหมดที่นั่น ปี 1920 เขาดำรงตำแหน่งผู้อำนวยการของสถาบันฟิสิกส์เชิงทฤษฎี ซึ่งได้รับเงินอุดหนุนก้อนใหญ่จากโรงงานเบียร์คาร์ลส์เบิร์ก สถาบันนี้เป็นศูนย์กลางของวิชาฟิสิกส์เชิงทฤษฎี ในระหว่างปี 1920–1930 หลังสงคราม บอห์รทำงานอย่างหนักเกี่ยวกับพลังงานปรมาณูเพื่อสันติ เขาเป็นผู้ริเริ่มให้มีการประชุมเกี่ยวกับอะตอมเพื่อสันติเป็นครั้งแรกในปี 1955 และได้รับรางวัลอะตอมเพื่อสันติในปี 1957 บอห์รได้รับรางวัลโนเบลสาขาฟิสิกส์ในปี 1922