

## บทที่ 5

# ทฤษฎีของบอห์รและซอมเมอร์เฟลค์ของอะตอมไฮโดรเจน

### วัตถุประสงค์

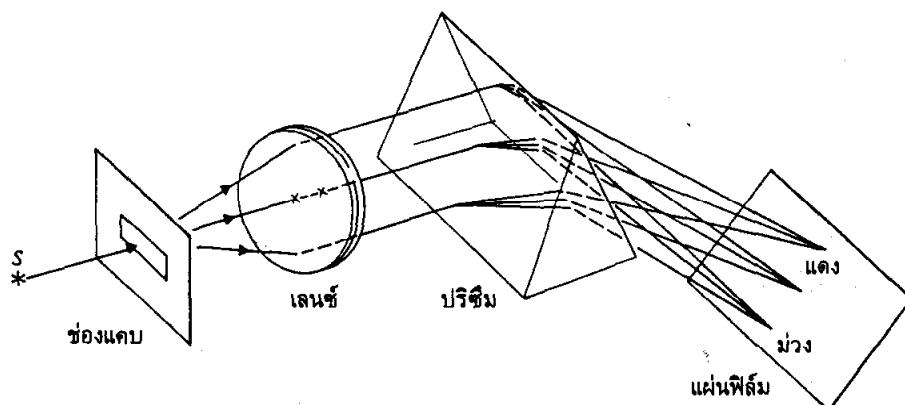
หลังจากศึกษาบทที่ 5 แล้ว นักศึกษาสามารถ

- 1) อธิบายสมมติฐานของบอยล์ท์ได้
- 2) ให้เหตุทฤษฎีของบอห์รคำนวณหารดับพลังงาน วัคแม่ และความริบูของอิเล็กตรอนในวงโคจรต่าง ๆ ของอะตอมไฮโดรเจนได้
- 3) อธิบายการทดลองของเพรงค์-เชิร์ช ซึ่งสนับสนุนสมมติฐานของบอห์รว่าสถานะนิ่งของอิเล็กตรอนในอะตอมมีอยู่จริงได้
- 4) บรรยายความล้มเหลวในทฤษฎีของบอห์รและแบบของบอห์ร-ซอมเมอร์เฟล์ได้
- 5) ทำแบบฝึกหัดได้อย่างน้อย 7 ข้อ

ในบทนี้เราจะพิจารณาเกี่ยวกับการจัดตัวของอิเล็กตรอน รอบ ๆ นิวเคลียสภายในอะตอม เพื่อความสะดวกจะศึกษาอะตอมไใช้โดรเจนซึ่งเป็นอะตอมที่ง่ายที่สุด โดยใช้ทฤษฎีกลศาสตร์ความคัมภีร์เก่า คือ ทฤษฎีอะตอมของบอร์ด และจะใช้ทฤษฎีนี้ประยุกต์กับอะตอมไใช้โดรเจนิก การทดลองที่ช่วยสนับสนุนการศึกษาโครงสร้างของอะตอมคือการทดลองเกี่ยวกับスペกตรัมของอะตอม

### 5.1 สเปกตรัมของอะตอม

การศึกษาสเปกตรัมของอะตอมเป็นการศึกษาเกี่ยวกับการวัดความยาวคลื่นและความเข้มของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่อะตอมปล่อยออกมากหรือถูกคลื่นเข้าไป นักวิทยาศาสตร์ได้อาศัยผลการทดลองเกี่ยวกับสเปกตรัมของอะตอมเพื่อเป็นแนวทางสำหรับสร้างทฤษฎีขึ้นมา ဓิบายการจัดตัวของอิเล็กตรอนในอะตอม รูป 5.1 แสดงการจัดเครื่องมือเพื่อใช้สังเกตสเปกตรัมของอะตอม แหล่งกำเนิด S เกิดจากก๊าซอะตอมเดียวหรือioxของอะตอมถูกกระตุ้น เช่นด้วย



รูป 5.1 การจัดเครื่องมือการทดลองเพื่อสังเกตสเปกตรัมของอะตอมค่า ฯ

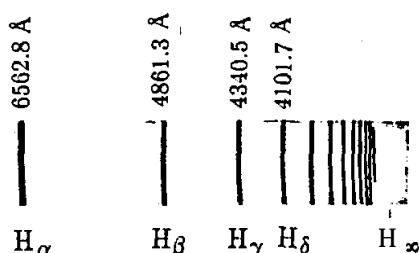
การผ่านกระแสไฟฟ้า จากกระบวนการนี้ อะตอมจะถูกทำให้อุ่นในสถานะซึ่งมีพลังงานสูงกว่า (กล่าวคืออุ่นในสถานะถูกกระตุ้น) เมื่อมันอุ่นในสถานะปกติหรือสถานะพื้น อะตอมที่อุ่นในสถานะกระตุ้นจะไม่สามารถอุ่นในสถานะนี้ได้เกินกว่า  $10^{-8}$  วินาที ก่อนที่มันจะกลับลงสู่สถานะปกติ ระหว่างการเปลี่ยนสถานะจากสถานะพลังงานสูงกว่ามายังสถานะพลังงานต่ำกว่า อะตอมจะปล่อยพลังงานส่วนที่เหลือออกมายังรูปของกระแสไฟฟ้า รังสีนี้จะถูกผ่านไปยังระบบของช่องแคบ เลนซ์ และตกลงบนปริซึม (หรือเกรตติง) ปริซึมจะทำหน้าที่กระจายรังสีนี้ทำให้ความยาวคลื่นที่แตกต่างกันไปรวมกันที่จุดต่าง ๆ บนแผ่นฟิล์ม ซึ่งจะปรากฏให้เห็นเป็นเส้นสอดคล้องกับความยาวคลื่นที่ต่างกัน สเปกตรัมที่ได้นี้มีชื่อเรียกว่า เส้นสเปกตรัม (line spectrum)

สเปกตรัมของสารต่าง ๆ ประกอบด้วยเส้นสเปกตรัม ซึ่งเกิดขึ้นเนื่องจากการเปลี่ยนสถานะของแต่ละอะตอม ดังนั้นสเปกตรัมจึงเป็นลักษณะเฉพาะตัวของอะตอมแต่ละชนิด (ลักษณะนี้ต่างจากสเปกตรัมต่อเนื่องของการแผ่รังสีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ได้จากการผิวของวัตถุร้อน เช่น ในการเผาของวัตถุคำชี้งอิฐนายแล้วในบทที่ 2) เครื่องมือที่ใช้ศึกษาสเปกตรัมของอะตอม เรียกว่า สเปกโตรมิเตอร์ (spectrometer)

ในครั้งหลังของศตวรรษที่ 19 นักวิทยาศาสตร์ได้ทำการวัดความยาวคลื่นเส้นสเปกตรัมของธาตุต่าง ๆ สเปกตรัมของอะตอมกล้ายเป็นสิ่งที่มีประโยชน์เพื่อสามารถถอดบ่งชีรชาตุได้โดยอาศัยลักษณะเฉพาะของเส้นสเปกตรัม นอกจากนี้ยังพบว่าเส้นสเปกตรัมมีลักษณะที่เป็นระเบียบและแบ่งแยกออกอนุกรม (series) โดยที่ในแต่ละอนุกรมนั้นจะมีระยะห่างระหว่างเส้นสเปกตรัม จะลดลงเรื่อย ๆ เมื่ออนุกรมนี้เข้าใกล้จุดขีดของมน เช่นอนุกรมสเปกตรัมกลุ่มแรกที่สังเกตโดย เจ.เจ.บาลเมอร์ (J.J.Balmer) ในปี ก.ศ. 1885 จากสเปกตรัมของอะตอมไฮdroเจน ความถี่ของเส้นสเปกตรัมในอนุกรมนี้เรียกว่าอนุกรมบาลเมอร์ ซึ่งอยู่ในช่วงที่มองเห็นได้ (ดูรูป 5.2) บาลเมอร์ได้แสดงความยาวคลื่นของเส้นสเปกตรัมในอนุกรมนี้ ด้วยสมการ

$$\lambda = (3645.6) \frac{n^2}{n^2 - 4} \quad (5.1)$$

เมื่อ  $n = 3, 4, 5, 6, \dots$  และ  $\lambda$  เป็นความยาวคลื่นในหน่วยอังสตรอม สำหรับ  $n = 3$   $\lambda = 6562.08 \text{ \AA}$  ( $\lambda_{\text{ทั่วไป}} = 6562.8 \text{ \AA}$ ) เรียกว่าเส้น  $H_\alpha$  สำหรับ  $n = 4, \lambda = 4860.80 \text{ \AA}$  ( $\lambda_{\text{ทั่วไป}} = 4861.3 \text{ \AA}$ ) เรียกว่าเส้น  $H_\beta$  ในทำนองเดียวกัน  $n = 5, 6, \dots$  ให้เส้น  $H_\gamma, H_\delta, \dots$  ตามลำดับ แสดงดังรูป 5.2 เมื่อ  $n$  เพิ่มขึ้น ความยาวคลื่นจะมีค่าใกล้กันมากขึ้น ๆ จนกระทั่ง  $n = \infty$   $\lambda = 3645.6$  ซึ่งเรียกว่าขีดจำกัดของอนุกรม



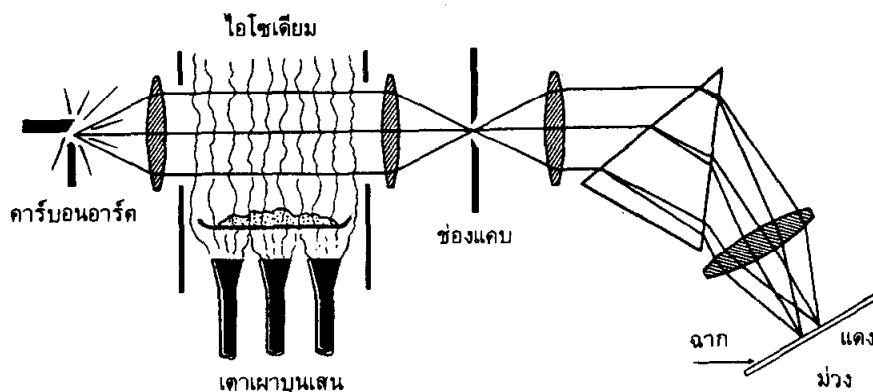
รูป 5.2 แสดงเส้นสเปกตรัมของอนุกรมบาลเมอร์ของอะตอมไฮdroเจน

ในปี ค.ศ. 1897 เจ.อาร์. ริดเบอร์ก (J.R.Rydberg) ได้เขียนสมการของอนุกรม นาลเมอร์ (สมการ 5.1) ในรูปที่สะดวกกว่า โดยการใช้ส่วนกลับของความยาวคลื่น

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (5.2)$$

เมื่อ  $n = 3, 4, 5, 6, \dots$

$R_H$  คือค่าคงที่ของริดเบอร์ก,  $R_H = 109677.576 \pm 0.012 \text{ ซม}^{-1}$  สำหรับอนุกรมอื่น สามารถสังเกตได้ ภายหลังจากที่บอร์ร์ได้เสนอทฤษฎีอะตอมไฮโดรเจน ในปี ค.ศ. 1913 ซึ่ง เรากล่าวถึงต่อไป



รูป 5.3 การจัดเครื่องมือการทดลองเพื่อสังเกตスペกตรัมการดูดกลืนของอะตอมต่าง ๆ

ที่กล่าวมาทั้งหมดนี้เป็นスペกตรัมการปล่อยออกมา (emission spectra) เราอาจจะสังเกต สเปกตรัมการดูดกลืน (absorption spectra) ของอะตอมได้ รูป 5.3 แสดงการจัดเครื่องมือที่ ใช้ทดลอง ในการนี้ใช้แสงที่ประกอบด้วยทุกความยาวคลื่น (เช่นแสงจากดวงอาทิตย์) ผ่าน เข้าไปในหลอดที่บรรจุอะตอมของธาตุที่ต้องการศึกษาซึ่งอยู่ในรูปของกําชา สเปกตรัมที่ได้ เป็นเส้นดำทับบนรูปที่สว่าง ความถี่ของเส้นดำเหล่านี้เหมือนกับของเส้นสเปกตรัมการปล่อย ออกมานอกนี้ที่เป็นมาตรฐานเดียวกัน

## 5.2 ทฤษฎีอะตอมของบอร์ร์

ในปี ค.ศ. 1913 นีลสันบอร์ร์ (Neil Bohr) ได้เสนอทฤษฎีอะตอมของไฮโดรเจนขึ้น ซึ่งสามารถอธิบายสเปกตรัมที่สังเกตเห็นได้ ทฤษฎีอะตอมของบอร์ร์เป็นการรวมพิสิกส์ยุคเก่า และแนวความคิดของการควนไตร์พลังงานที่เสนอขึ้นมาโดยแพลนค์ นั้นคือทฤษฎีเป็นทฤษฎี ควนตัมยุคเก่าของอะตอมไฮโดรเจน

### 5.2.1) สมมติฐานเบื้องต้น

สมมติฐาน 3 ข้อเบื้องต้นของบอร์มีดังต่อไปนี้

สมมติฐาน I อิเล็กตรอนในอะตอมสามารถเคลื่อนที่รอบนิวเคลียสได้ในวงโคจรวงกลมที่แน่นอน โดยไม่มีการแพร่งสืออกมา สถานะเหล่านี้เรียกว่าสถานะนิ่งของอะตอม (หรือของระบบ) และ การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในสถานะนี้นี้ จะเป็นไปตามกฎการเคลื่อนที่ของกลศาสตร์ยุคเก่า สมมติฐาน II สถานะนิ่งที่ยอมให้อิเล็กตรอนอยู่ได้นี้เป็นสถานะซึ่งไม่ เมนตัมเชิงมุมออร์บิตัล (orbital angular momentum)  $L = mvr$  ของอิเล็กตรอน เป็นจำนวนเต็มเท่าของ  $n$  ก้าวเดียว

$$L = mvr = n\hbar \quad (5.3)$$

เมื่อ  $n = 1, 2, 3, 4, \dots$  และ  $n$  เรียกว่าเลขค่อนตัมหลัก (principal quantum number) สมมติฐาน III การปล่อยหรือการดูดกลืนรังสีเกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนกระโดดจากสถานะนิ่งหนึ่งไปยังอีกสถานะนิ่งหนึ่ง เรียกว่าอะตอมเกิดการเปลี่ยนสถานะ (transition) การเปลี่ยนสถานะนี้จะทำให้อะตอมปล่อยหรือดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (หรือโฟตอน) ที่มีพลังงาน

$$\hbar\nu = E_i - E_f \quad (5.4)$$

สำหรับสมมติฐาน III มีเหตุผลที่สนับสนุนจากสมมติฐานค่อนตัมของแพลงค์ แต่เหตุผลที่สนับสนุนสมมติฐาน II มีขึ้นหลังจากที่บอร์ได้ตั้งสมมติฐานแล้วเป็นเวลาหลายปี กล่าวคือจากสมมติฐานของเดอบรอยล์ (ปี ค.ศ. 1926) ซึ่งเกี่ยวกับคุณสมบัติคลื่นของสาร เดอบรอยล์ คิดว่ามีคลื่นอิเล็กตรอนที่ล้อมรอบนิวเคลียสอยู่แทนที่จะเป็นอนุภาคอิเล็กตรอน และวงโคจรของบอร์แต่ละวงโคจรจะต้องประกอบด้วยจำนวนเต็มของคลื่นอิเล็กตรอนเดอบรอยล์ วงโคจรแรกมีเส้นรอบวงเท่ากับหนึ่งความยาวคลื่นอิเล็กตรอน วงที่สองมีเส้นรอบวงเท่ากับสองความยาวคลื่น และวงโคจรต่อไปแต่ละวงมีความยาวของเส้นรอบวงต่างจากวงถัดไปหนึ่งความยาวคลื่นเสมอ ดังนั้น

$$2\pi r = n\lambda$$

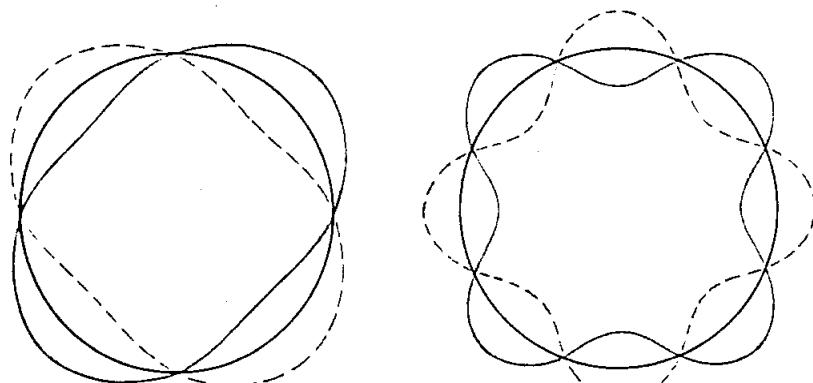
จากสมมติฐานของเดอบรอยล์

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

$$n\lambda = \frac{n\hbar}{mv}$$

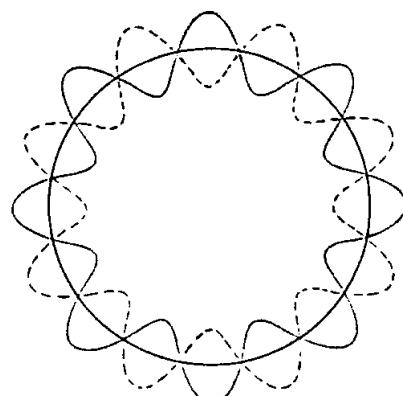
$$= 2\pi r$$

$$\text{หรือ } mvr = \frac{n\hbar}{2\pi}$$



เส้นรอบวง = 2 ความยาวคลื่น

เส้นรอบวง = 4 ความยาวคลื่น



เส้นรอบวง = 8 ความยาวคลื่น

**รูป 5.4** แสดงวงโคจรที่เป็นสถานะนิ่ง ซึ่งมีความยาวคลื่นของวงโคจรเป็นจำนวนเท่าของ ความยาวคลื่นเดอบรอยล์

ซึ่งก็คือ สมมติฐาน II นั้นเอง ดังนั้นสมมติฐานของเดอบรอยล์จึงสามารถอธิบายสมการควบคุมได้ เราอาจกล่าวว่าวงโคจรที่เป็นสถานะนิ่งของอะตอมประกอบด้วยจำนวนเต็มของ ความยาวคลื่นเดอบรอยล์ของอิเล็กตรอน

### 5.2.2) ระดับพลังงาน

สมมติว่าอิเล็กตรอนเคลื่อนที่อยู่ในวงโคจรวงกลมที่เป็นสถานะนิ่ง มีรัศมี  $r_n$  ด้วย ความเร็ว  $v_n$  ดังนั้นแรงคุณลักษณะที่สำคัญคือแรงคู่คูณย์กลาง

$$\frac{mv_n^2}{r_n} = \frac{Ke^2}{r_n^2} \quad (5.5)$$

แต่  $v_n$  จากสมมติฐาน ข้อที่ II(หรือจากสมการ 5.3) คือ

$$v_n = \frac{n\hbar}{mr_n} \quad (5.6)$$

แทนค่า  $v_n$  จากสมการ (5.6) ลงในสมการ (5.5) จะได้

$$\frac{m}{r_n} \left( \frac{n\hbar}{mr_n} \right)^2 = \frac{Ke^2}{r_n^2}$$

$r_n = \frac{n^2\hbar^2}{Kme^2} = n^2 r_1$

(5.7)

เมื่อ  $n = 1, 2, 3, 4, \dots$  และ  $r_1 = \hbar^2/Kme^2$  เป็นรัศมีวงโคจรแรกของบอร์ส่วนหัวของatom  
ไฮโดรเจน  $K = 1/4\pi\epsilon_0 = 8.99 \times 10^9$  นิวตัน-ม²/(คูลอมบ์)² แทนค่า  $\hbar$ ,  $K$ ,  $m$  และ  $e^2$  ลงใน  
สมการของ  $r_1$  จะได้

$$r_1 = \frac{(1.054 \times 10^{-34} \text{ จูต.-วินาที})^2}{[8.99 \times 10^9 \text{ นิวตัน-ม}^2/(\text{คูลอมบ์})^2] (9.1 \times 10^{-31} \text{ กก.}) (1.6 \times 10^{-19} \text{ คูลอมบ์})^2}$$

$$= 0.53 \text{ Å}$$

ซึ่งสอดคล้องกับค่าที่วัดได้จากการทดลอง ดังนั้นตามทฤษฎีของบอร์ส อิเล็กตรอนจะอยู่ได้  
เฉพาะวงโคจรที่กำหนดให้ดังนี้

$$r_n = r_1, 4r_1, 9r_1, 16r_1, \dots \dots \quad (5.8)$$

เราสามารถหาความเร็วของอิเล็กตรอนในวงโคจรเหล่านี้ได้ โดยแทนค่า  $r_n$  จาก  
สมการ (5.7) ลงในสมการ (5.6) จะได้

$v_n = \frac{1}{n} \frac{Ke^2}{\hbar} = \frac{v_1}{n}$

(5.9)

$$v_n = v_1, \frac{v_1}{2}, \frac{v_1}{3}, \frac{v_1}{4}, \dots \dots \text{ เมื่อ } v_1 = \frac{\hbar}{mr_1} = \frac{Ke^2}{\hbar}$$

พลังงานรวม  $E_n$  ของอิเล็กตรอนในวงโคจรที่  $n$  เป็นผลรวมของพลังงานจลน์และพลังงานศักย์  
กล่าวคือ

$$E_n = \frac{1}{2} mv_n^2 + \left( -\frac{Ke^2}{r_n} \right)$$

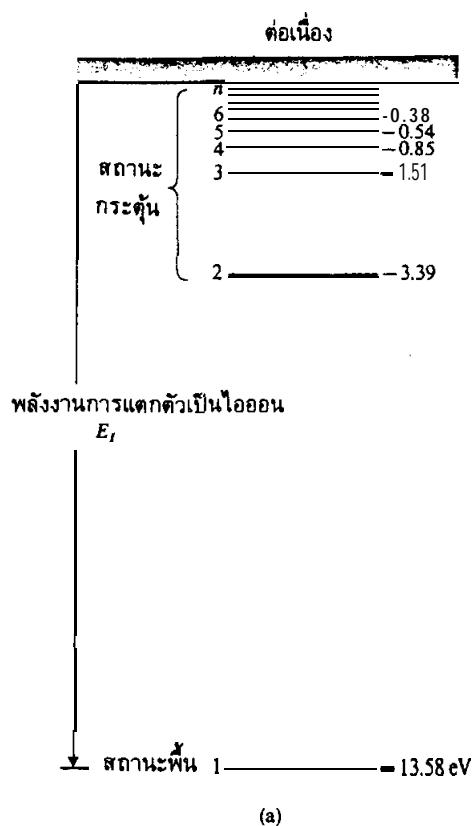
แทนค่า  $v_n$  จากสมการ (5.6) และ  $r_n$  จากสมการ (5.7) ลงในสมการข้างต้นได้

$$\begin{aligned}
 E_n &= \frac{1}{2}m \left( \frac{n^2\hbar^2}{m^2r_n^2} \right) - \frac{Ke^2}{r_n} \\
 &= \frac{n^2\hbar^2}{2m} \left( \frac{n^2\hbar^2}{Kme^2} \right)^{-2} - Ke^2 \left( \frac{n^2\hbar^2}{Kme^2} \right)^{-1} \\
 \text{ดังนั้น } E_n &= \frac{K^2e^4m}{2n^2\hbar^2} - \frac{K^2e^4m}{n^2\hbar^2} \\
 \boxed{E_n = -\frac{1}{n^2} \left( \frac{K^2e^4m}{2\hbar^2} \right)} \quad n &= 1, 2, 3, \dots \quad (5.10)
 \end{aligned}$$

$$\text{หรือ } E_n = \frac{E_1}{n^2} \quad (5.11)$$

$$\text{เมื่อ } E_1 = -\frac{K^2e^4m}{2\hbar^2} = -13.58 \text{ eV} \quad (5.12)$$

โดยที่  $E_1$  เป็นพลังงานของอะตอมไฮโดรเจน

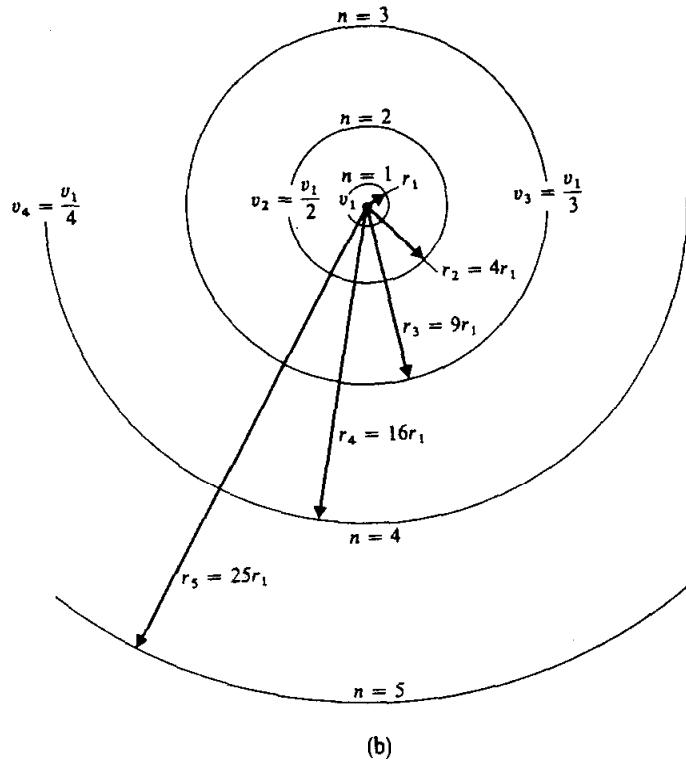


(a)

รูป 5.5 แสดงระดับพลังงานของอะตอมไฮโดรเจนที่สอดคล้องกับเลขคณิตมั่นค่าต่าง ๆ กัน

ดังนั้น สำหรับ  $n = 1, E_1 = -13.58 \text{ eV}$  ซึ่งให้ค่าตรงกับผลการทดลองของ การวัดพลังงาน ยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในอะตอมไฮโดรเจน สำหรับ  $n = 1, 2, 3, 4, \dots$  ระดับพลังงานของ อะตอมไฮโดรเจน คือ

$$E_n = \frac{1}{n^2} E_1 \quad (5.13)$$



รูป 5.6 แสดงขนาดวงโคจรวงกลมสัมพัทธ์ของอิเล็กตรอนเมื่อยู่ในสถานะต่าง ๆ

รูป 5.5 แสดงระดับพลังงานเหล่านี้ โดยปกติแล้วอิเล็กตรอนในอะตอมไฮโดรเจนจะอยู่ในสถานะ พลังงานต่ำสุดเสมอ (ในการนี้คือวงโคจรวงแรกของบอร์  $n = 1$ ) สถานะพลังงานนี้เรียกว่า สถานะพื้น (ground state) หรือสถานะปกติ (normal state) ของอะตอมไฮโดรเจน พลังงานที่ทำให้อิเล็กตรอนหลุดจากอะตอมเท่ากับขนาด  $E_1 (+13.58 \text{ eV})$  ของพลังงานสถานะพื้น ซึ่ง เรียกว่าพลังงานการแตกตัวเป็นไอออน (ionization energy) ถ้าอิเล็กตรอนอยู่ในสถานะที่มีพลังงานมากกว่าสถานะพื้น อิเล็กตรอนและอะตอมนั้นอยู่ในสถานะกระตุ้น (excited state) พลังงานที่ใช้ในการเปลี่ยนสถานะอิเล็กตรอนจากสถานะพื้นไปยังสถานะกระตุ้น  $E_n$  คือ  $(E_n - E_1)$  และ เรียกว่าพลังงานการกระตุ้น (excitation energy)

### 5.2.3) สเปกตรัมของอะตอมไฮโดรเจน

เราสามารถใช้สมมติฐานข้อ III คำนวณหาพลังงานและความถี่ที่เป็นไปได้ของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนสถานะ ถ้าอิเลกตรอนอยู่ในสถานะเริ่มต้นด้วยพลังงาน  $E_i$  (ที่มากกว่าสถานะพื้น) และเปลี่ยนสถานะไปยังระดับพลังงาน  $E_f$  ที่ต่ำกว่า พลังงาน  $h\nu$  ของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ปล่อยออกมานี้คือ

$$h\nu = E_i - E_f \quad (5.14)$$

จากสมการ (5.11)

$$E_i = \frac{E_1}{n_i^2} \text{ และ } E_f = \frac{E_1}{n_f^2} \quad (5.15)$$

แทนค่าเหล่านี้ลงในสมการ (5.14)

$$\nu = \frac{E_i - E_f}{h} = \frac{E_1}{h} \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (5.16)$$

แทนค่า  $E_1$  จากสมการ (5.12) จะได้

$$\nu = \frac{K^2 e^4 m}{4\pi h^3} \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

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

ดังนั้น  $\boxed{\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)}$

เมื่อ  $R$  คือค่าคงที่ของริดเบอร์ก

$$R = \frac{K^2 e^4 m}{4\pi h^3 c} = 109740 \text{ ซม.}^{-1} \quad (5.18)$$

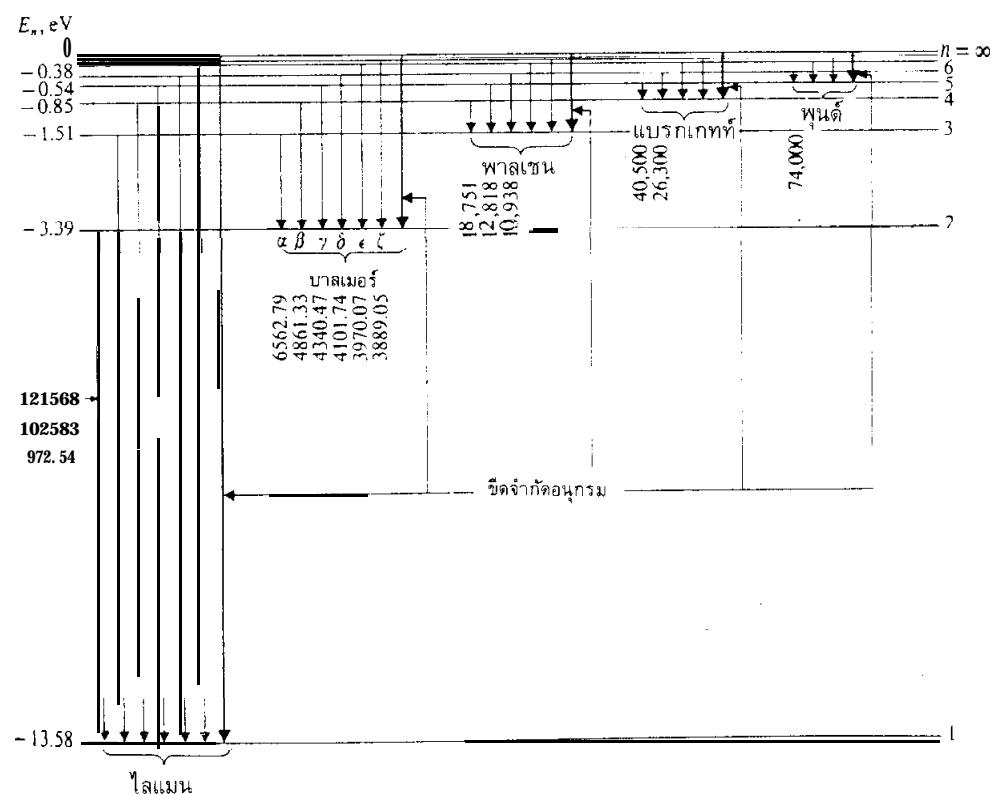
ค่า  $R$  จากการทดลอง  $R_{exp} = 109677 \pm 0.012 \text{ ซม.}^{-1}$

$R$  ที่ได้จากสมการ (5.18) ให้ค่าตรงกับ  $R$  ที่ได้จากการทดลอง ดังนั้นสมการ (5.17) คือสมการ

ของริดเบอร์กสำหรับอนุกรมबालเมอร์เมื่อแทน  $n_f = 2$  และ  $n_i = n$  จากการแทนค่า  $n_i = 3, 4, 5, 6, \dots$  เราจะได้เส้นสเปกตรัมทั้งหมดในอนุกรมबालเมอร์ ทฤษฎีของบอร์ร์ไม่เพียงอธิบายอนุกรมของबालเมอร์ได้ แต่ยังใช้กับอนุกรมอื่น ๆ ที่สอดคล้องกับ  $n_f$  ต่าง ๆ กัน อนุกรมเหล่านี้มีชื่อเรียกตามชื่อของนักวิทยาศาสตร์ที่ค้นพบ ดังแสดงในตาราง 5.1 และรูป 5.7

ตาราง 5.1 แสดงข้ออนุกรมและสูตรสำหรับเส้นสเปกตรัมของอะตอมไฮโดรเจน

ชื่ออนุกรม	ความยาวคลื่น	สูตรสำหรับอนุกรม
ไฮเมน	แสงเห็นอ่อนว์ง	$\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right)$ เมื่อ $n = 2, 3, 4, \dots$
บาลเมอร์	ไกลแสงเห็นอ่อนว์ง และแสงที่มองเห็นได้	$\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$ เมื่อ $n = 3, 4, 5, \dots$
พัสเซน	แสงใต้แดง	$\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right)$ เมื่อ $n = 4, 5, 6, \dots$
แบรกเกท์	แสงใต้แดง	$\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right)$ เมื่อ $n = 5, 6, 7, \dots$
พุ่ด	แสงใต้แดง	$\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right)$ เมื่อ $n = 6, 7, 8, \dots$

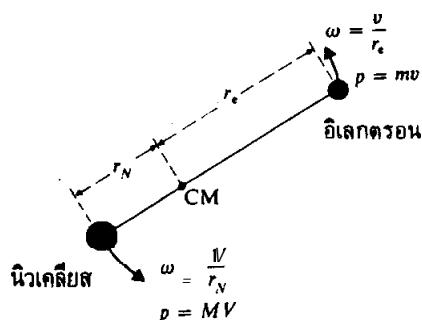


รูป 5.7 แสดงไดอะแกรมของคับพลังงานอะตอมไฮโดรเจน และการเปลี่ยนสถานะที่สอดคล้องกับอนุกรมต่าง ๆ

ข้อสังเกต เนื่องจากกฎการเคลื่อนที่ของนิวเคลียส เมอร์เท่านั้นที่สเปกตรัมอยู่ในช่วงมองเห็นได้ ซึ่งเป็นเหตุผลหนึ่งที่ว่าทำไมอนุกรรมอื่น ๆ จึงถูกค้นพบหลังจากการทำนายโดยทฤษฎีของบอร์ด สรุป ทฤษฎีของบอร์ดประสบความสำเร็จในการอธิบายสเปกตรัมของอะตอมไฮโดรเจน

### 5.3 การเคลื่อนที่ของนิวเคลียส

จากที่กล่าวมาแล้วนี้ เราสมมติว่านิวเคลียสอยู่นิ่ง (เป็นจริงเฉพาะถ้ามวลของนิวเคลียสเป็นอนันต์) ซึ่งเป็นข้อสมมติที่ไม่ถูกต้องนัก แต่เมื่อพิจารณาตามความเป็นจริงแล้วมวลของนิวเคลียส  $M$  ไม่เป็นอนันต์ ในกรณีนิวเคลียสและอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่รอบ ๆ จุดศูนย์กลางมวล (center of mass) ดังแสดงในรูป 5.8



รูป 5.8 ในอะตอม นิวเคลียสและอิเล็กตรอนเคลื่อนที่รอบศูนย์กลางมวล

ให้  $r_e$  เป็นระยะจากอิเล็กตรอนไปยังจุดศูนย์กลางมวล  $r_N$  เป็นระยะจากนิวเคลียสไปยังจุดศูนย์กลางมวล และ  $r$  เป็นระยะห่างระหว่างอิเล็กตรอนและนิวเคลียส ดังนี้

$$mr_e = Mr_N \quad (5.19)$$

$$\text{และ} \quad r = r_e + r_N \quad (5.20)$$

$$\text{สมการ (5.20) คูณด้วย } m \quad mr = mr_e + mr_N \quad (5.21)$$

$$\text{รวมสมการ (5.19) และ(5.21)} \quad mr = Mr_N + mr_N$$

$$r_N = \frac{mr}{m+M} \quad (5.22)$$

$$\text{สมการ (5.20) คูณด้วย } M \quad Mr = Mr_e + Mr_N \quad (5.23)$$

$$\text{สมการ (5.23) ลบด้วยสมการ (5.19) } Mr - mr_e = Mr,$$

$$r_e = \frac{Mr}{m+M} \quad (5.24)$$

$$\text{โมเมนตัมเชิงมุ่งรวม} = \text{โมเมนตัมเชิงมุ่งของอิเล็กตรอน} + \text{โมเมนตัมเชิงมุ่งของนิวเคลียส} \\ = m\omega r_c^2 + M\omega r_N^2$$

ความเร็วเชิงมุ่ง  $\omega$  ของอนุภาคทั้งสองมีค่าเท่ากัน ตามสมมติฐานของบอร์ด โมเมนตัมเชิงมุ่งรวมของอะตอมต้องเป็นจำนวนเต็มเท่าของ  $\hbar$  ดังนี้

$$m\omega r_c^2 + M\omega r_N^2 = n\hbar \quad (5.25)$$

แทนค่า  $r_N$  และ  $r_c$  จากสมการ (5.22) และ (5.24) ลงในสมการข้างต้น จะได้

$$m\omega \left( \frac{Mr}{m+M} \right)^2 + M\omega \left( \frac{mr}{m+M} \right)^2 = n\hbar \\ \frac{mM\omega^2 r^2}{m+M} = n\hbar \quad (5.26)$$

เงื่อนไขของการสมดุลของแรงระหว่างแรงสูตรูปทรง  $\frac{mv^2}{r_c}$  หรือ  $m\omega^2 r_c$  กับแรงไฟฟ้าสถิตย์ คือ

$$m\omega^2 r_c = \frac{Ke^2}{r^2}$$

แทนค่า  $r_c$  จากสมการ (5.24)

$$\frac{mM\omega^2 r}{m+M} = \frac{Ke^2}{r^2} \quad (5.27)$$

ให้  $V$  เป็นความเร็วของนิวเคลียส โมเมนตัมของนิวเคลียส คือ  $p = MV$  และพลังงานจลน์ของนิวเคลียส

$$T_N = \frac{1}{2} MV^2 = \frac{M^2 V^2}{2M} = \frac{p^2}{2M}$$

จากสมการ (5.19) พิจารณากรณีความเร็วต่ำ จะได้โมเมนตัมของอิเล็กตรอนเท่ากับโมเมนตัมของนิวเคลียส กล่าวคือ  $mv = MV = p$  และพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอน

$$T_e = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{m^2 v^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}$$

ดังนั้นพลังงานจลน์รวมของอะตอมไฮโดรเจน คือ

$$T = T_N + T_e \\ = \frac{p^2}{2M} + \frac{p^2}{2m} \\ = \frac{(M+m)p^2}{2mM} \quad (5.28)$$

$$\text{ให้ } \mu = \frac{Mm}{M+m} = \frac{m}{I + (m/M)} \quad (5.29)$$

เราสามารถเขียนสมการ (5.26) (5.27) และ (5.28) ได้ดังนี้

$$\mu\omega_r^2 = \frac{m}{I} \quad (5.30)$$

$$\mu\omega^2 r = \frac{Ke^2}{r^2} \quad (5.31)$$

$$\text{และ } T = \frac{p^2}{2\mu} \quad (5.32)$$

จากสมการ (5.30) (5.31) และ (5.32) เราสามารถหาระดับพลังงานได้โดยใช้วิธีเดียวกับที่กล่าวในหัวข้อที่แล้ว จะได้ผลว่า

$$E_{\text{total}} = -\frac{1}{n^2} \left( \frac{K^2 e^4 \mu}{2R^2} \right) \quad (5.33)$$

สมการ (5.33) เมื่อนอกบัญชีสมการ (5.10) เว้นแต่มี  $\mu$  แทนมวลของอิเลกตรอน  $m$  ปริมาณ  $\mu$  เรียกว่ามวลลด (reduced mass) และมีค่าต่างจาก  $m$  ด้วยค่าที่น้อยมากคือ  $1/(1+m/M)$  ดังนั้นเนื่องจากการเคลื่อนที่ของนิวเคลียส ระดับพลังงานทั้งหลายของไฮโดรเจนจะเปลี่ยนแปลงไปโดยสัดส่วน

$$\frac{\mu}{m} = \frac{M}{m+M}$$

$$= \frac{1836}{1837}$$

$$= 0.99945$$

ทำให้ระดับพลังงานมีค่าเพิ่มขึ้น 0.055%

เมื่อใช้สมการ (5.33) แทนลงในสมการ (5.14) และเปลี่ยนความถี่ให้อยู่ในรูปความยาวคลื่น จะได้

$$\frac{1}{\lambda_c} = R_M \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (5.34)$$

$$\text{เมื่อ } R_M = \frac{K^2 e^4 \mu}{4\pi^2 c} = 1.0967758 \times 10^7 \text{ เมตร}^{-1}$$

ค่าคงที่ริดเบอร์กสำหรับการสมมติว่ามวลนิวเคลียสเป็นอนันต์ คือ

$$R_{\infty} = \frac{K^2 e^4 m}{4\pi \hbar^3 c} = 1.0973731 \times 10^7 \text{ เมตร}^{-1}$$

และ  $R_M = \frac{\mu}{m} R_{\infty} = \left( \frac{M}{M + m} \right) R_{\infty}$  (5.35)

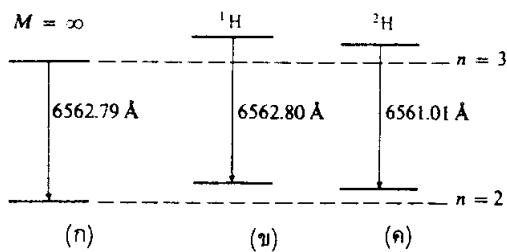
จากสมการข้างต้นเราจะเห็นได้ว่า  $1/\lambda_c$  มีค่าต่างจาก  $1/\lambda$  เพียงเล็กน้อยเท่านั้น เพราะฉะนั้น  $M >> m$

การแก้ไขเนื่องจากการนำการเคลื่อนที่ของนิวเคลียสมาคิดด้วยนั้นทำให้คันพบไฮโซโทปของไฮโดรเจนที่เรียกว่า ดิวเทอเรียม ไฮโดรเจนในธรรมชาติมี  $^1\text{H}$  ไฮโซโทป คือ ไฮโซโทปแรกประกอบด้วย proton หนึ่งตัวและอิเลกตรอนหนึ่งตัว เรียกว่า ไฮโดรเจน  $^1\text{H}$  มีมวล 1.007825 u. อีกไฮโซโทปหนึ่งประกอบด้วย proton และนิวตรอนอย่างละหนึ่งตัว ในนิวเคลียสและอิเลกตรอนหนึ่งตัว เรียกว่า ไฮโดรเจนนักหรือ ดิวเทอเรียม  $^2\text{H}$  มีมวล 2.01410 u. จากสมการ (5.35) ค่าคงที่ของริดเบอร์กสำหรับไฮโซโทปทั้งสอง คือ

$$R_{^1\text{H}} = R_{\infty} \left( \frac{M_{^1\text{H}}}{M_{^1\text{H}} + m} \right) = 1.09678 \times 10^7 \text{ เมตร}^{-1}$$

$$R_{^2\text{H}} = R_{\infty} \left( \frac{M_{^2\text{H}}}{M_{^2\text{H}} + m} \right) = 1.09707 \times 10^7 \text{ เมตร}^{-1}$$

ค่า  $R_{^1\text{H}}$  และ  $R_{^2\text{H}}$  ต่างกันน้อยมาก ดังนั้นเส้นスペกตรัมเนื่องจากไฮโซโทปทั้งสองนี้จะเลื่อนไปเล็กน้อย ความยาวคลื่นของเส้น  $H_{\alpha}$  สำหรับสองไฮโซโทปนี้ คือ 6562.80 Å และ 6561.01 Å ซึ่งต่างกันเพียง 1.79 Å ในทำนองเดียวกันผลต่างของความยาวคลื่นของเส้น  $H_{\alpha}$  ของไฮโซโทปทั้งสองคือ 1.326 Å



รูป 5.9 การเปลี่ยนสถานะของเส้น  $H_{\alpha}$  สำหรับ (η) ไฮโดรเจนที่มีมวลนิวเคลียสเป็นอนันต์ (η) ไฮโดรเจนที่มีมวลนิวเคลียสไม่เป็นอนันต์ (κ) ดิวเทอเรียมที่มวลนิวเคลียสไม่เป็นอนันต์

ไฮโดรเจนในธรรมชาติประกอบด้วยไฮโซโทปของ  $^2\text{H}$  เพียง 0.015% เท่านั้น ดังนั้นเส้นสเปกตรัมของไฮโซโทป  $^2\text{H}$  จึงจำาก ถ้าใช้ไฮโดรเจนที่มีไฮโซโทปของ  $^2\text{H}$  อยู่จำนวนมาก ยูเรย์ (Urey) บริกเวดดี้ (Brickweddy) และเมอร์ฟี (Murphy) สามารถพิสูจน์ได้ว่าเส้นสเปกตรัมของไฮโซโทป  $^2\text{H}$  เลื่อนจากของไฮโซโทป  $^1\text{H}$  ไปเพียงเล็กน้อย ซึ่งเป็นสิ่งที่นำไปสู่การค้นพบวิธีเรียม

#### 5.4 อะตอมไฮโดรเจนิก

ทฤษฎีอะตอมของบอร์สารารถประยุกต์กับไฮอนที่มีอิเลกตรอนตัวเดียวเหมือนกับอะตอมของไฮโดรเจนได้ เช่น  $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{2+}$  และ  $\text{Be}^{3+}$  เป็นต้น (ไฮอนเหล่านี้ต่างมีอิเลกตรอนเพียงตัวเดียวเท่านั้น) เราเรียก ไฮอนที่คล้ายกับไฮโดรเจน (hydrogenlike ions) หรืออะตอมไฮโดรเจนิก (hydrogenic atom) สำหรับไฮอนเหล่านี้มีค่า  $Z$  เป็น 2, 3 และ 4 ตามลำดับ (สำหรับ  $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{2+}$ ,  $\text{Be}^{3+}$ ) ในกรณีอะตอมที่คล้ายกับไฮโดรเจน แรงคูลومบ์คือ  $F = K \frac{Ze^2}{r^2}$  เมื่อ  $Z$  เป็นเลขอะตอม และ  $Ze$  เป็นประจุของนิวเคลียส ดังนั้นในทุก ๆ สมการของอะตอมไฮโดรเจน ถ้าเราแทน  $e^2$  ด้วย  $Ze^2$  และ  $m$  ด้วย  $\mu$  จะได้สมการที่ประยุกต์ใช้กับอะตอมที่คล้ายกับไฮโดรเจน กล่าวคือจะได้

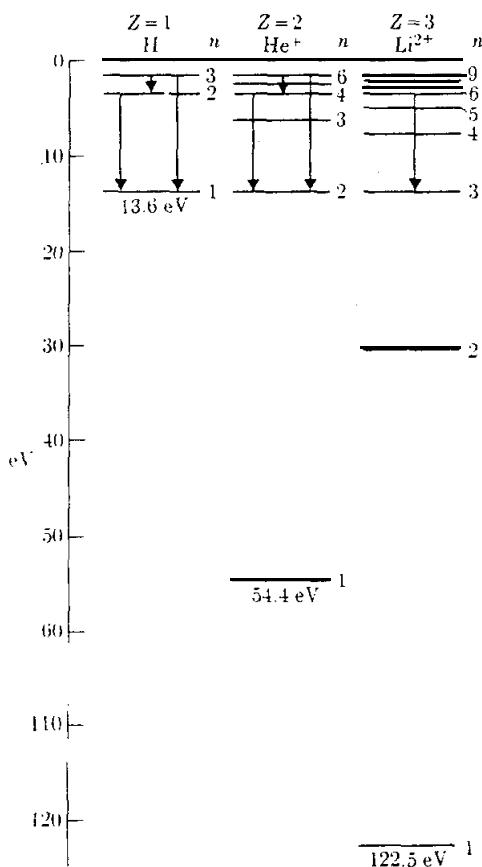
$$\boxed{r_n = n^2 \frac{\hbar^2}{K\mu (Ze^2)}} \quad (5.36)$$

$$\boxed{v_n = \frac{1}{n} \frac{K (Ze^2)}{\hbar}}$$

$$\boxed{E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{\mu K^2 (Z^2 e^4)}{2\hbar^2}}$$

$$\boxed{\frac{1}{\lambda} = Z^2 R_M \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)}$$

ถ้าเปรียบเทียบระดับพลังงานของอะตอมไฮโดรเจนิกและอะตอมไฮโดรเจนแล้ว จะเห็นได้จากสมการ (5.36) ว่า สำหรับอะตอมไฮโดรเจนิกระดับพลังงานจะอยู่ต่ำกว่าด้วยแฟกเตอร์  $Z^2$  ขณะที่พลังงานของโฟตอนเพิ่มขึ้นด้วยแฟกเตอร์  $Z^2$  ดังแสดงในรูป 5.10

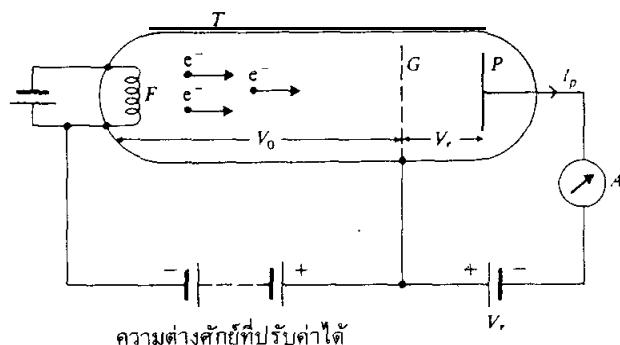


รูป 5.10 ไดอะแกรมระดับพลังงานของอะตอมไฮโดรเจนและอะตอมไฮโอดรจีนิก

### 5.5 การทดลองของแฟรงค์และເຊີຣຕ້າ

ໃນປີ ດ.ສ. 1914 ໄດ້ມີການทดลองແສດງໄທ້ເຫັນວ່າສະຖານິນີ້ທີ່ເປັນຄ່າ ຈຸ່ງຂອງອີເລັກຕຽນໃນอะຕອນ (ຕາມສົມມຕິຖານຂອງບ້ອ້ຮ້າ) ນັ້ນມີຢູ່ຈິງ ຈາກການทดลองຂອງແພຣັກ ແລະ ເຊີຣຕ້າ

รูป 5.11 ແສດງການຈັດເຄື່ອງມືການກົດລອງ



รูป 5.11 ການຈັດເຄື່ອງນີ້ອີກົດລອງຂອງແພຣັກ ແລະ ເຊີຣຕ້າ

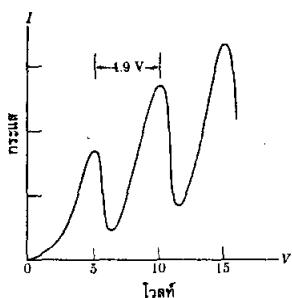
เมื่ออิเล็กตรอนถูกปล่อยออกจากไส้หลอดที่ร้อน F จะเคลื่อนที่ไปยังแผ่น P ระหว่าง F และ P มีกริด G กันอยู่ อิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่จาก F ไป G จะถูกเรงด้วยความต่างศักย์  $V_0$  แต่เมื่อเคลื่อนที่จาก G ไป P มีศักย์หน่วง (retarding potential)  $V_r$  ซึ่งมีค่าเพียงเล็กน้อย อิเล็กตรอนเคลื่อนที่จาก F ไป P ทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าใน I<sub>p</sub> วัดได้ด้วยแอมมิเตอร์ A (ดูรูป 5.11)

ความเร็วของอิเล็กตรอนหลังจากถูกปล่อยออกจาก F และเคลื่อนที่มาถึง G คือ

$$\frac{1}{2}mv^2 = eV_0 \quad (5.37)$$

เมื่อ  $V_0$  มีค่าเพิ่มขึ้นความเร็วของอิเล็กตรอนมากขึ้นด้วย ในขณะที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่จาก F ไปยัง P จะมีการชนกับอะตอมของธาตุที่อยู่ในสภาพเป็นไอ ซึ่งบรรจุไว้ในหลอดทดลอง ถ้าความเร็วของอิเล็กตรอนต่ำ การชนกันจะไม่สามารถกระตุ้นอะตอมได้ และอิเล็กตรอนเพียงแต่เปลี่ยนทิศทางการเคลื่อนที่เท่านั้น ด้วยเหตุนี้อิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่มาถึง G จึงมีพลังงานเหลือมากพอยที่จะผ่านศักย์หน่วง  $V_r$  ไปยัง P ได้ เมื่อ  $V_0$  เพิ่มขึ้น อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ไปถึง P ได้มากขึ้น ซึ่งเป็นการเพิ่มกระแส I<sub>p</sub> ดังแสดงในรูป 5.12 ต่อมาเพื่อเพิ่ม  $V_0$  จนกระทั่งถึงค่าหนึ่ง อิเล็กตรอนมีพลังงานมากพอที่จะชนกับอะตอมแล้วกระตุ้นในกรณีนี้อิเล็กตรอนจะสูญเสียพลังงานก่อนทั้งหมด เมื่ออิเล็กตรอนเหล่านี้เคลื่อนที่ไปถึง G แล้วจะไม่มีพลังงานพอที่จะผ่านศักย์หน่วง  $V_r$  ดังนั้นกระแสจะลดลงอย่างรวดเร็ว (ดูรูป 5.12) และต่อมาเมื่อ  $V_0$  เพิ่มขึ้นอีก กระแส I<sub>p</sub> จะเพิ่มขึ้นอีกครั้งหนึ่ง

รูป 5.12 เป็นกราฟระหว่าง  $I_p$  กับ  $V_0$  สำหรับปรอท ผลต่างระหว่างสถานะกระตุ้น สถานะแรกของปรอทกับสถานะพื้นคือ 4.9 eV ดังนั้นกรณีปรอทเราสามารถคำนวณได้ว่า ยอดแหลมของกระแส  $I_p$  อยู่ที่  $4.9 \text{ โวลต์} / 2 \times 4.9 = 9.8 \text{ โวลต์}$   $3 \times 4.9 = 14.7 \text{ โวลต์}$  เป็นต้น ซึ่งเราจะเห็นว่าตรงกับผลการทดลองของเฟรงค์และเชิร์ตซ์ ดังแสดงในรูป 5.12 ความต่างศักย์ที่คล้องจองกับยอดแหลมของกระแสเรียกว่าศักย์การกระตุ้น (excitation potential)



รูป 5.12 กราฟระหว่างกระแส  $I_p$  และความต่างศักย์  $V_0$

การทดลองดังกล่าวข้างต้นถึงแม้ค่อนข้างหยาบ แต่แสดงว่าสถานะนี้เป็นค่า ๆ ของอิเลกตรอนในอะตอมมืออยู่จริง

หัวอย่าง ในอะตอมไฮเดรียม ความยาวคลื่นซึ่งสอดคล้องกับการเปลี่ยนสถานะของอิเลกตรอน จากสถานะกราดตันสถานะแรกไปยังสถานะพื้น คือ  $5896 \text{ Å}$  ที่ความต่างศักย์ค่าไดบัง ในการทดลองของแพร์งและเชิร์ตซ์ที่กราด  $I_p$  มีค่าลดลง

วิธีทำ ความต่างศักย์ที่ทำให้กราด  $I_p$  มีค่าลดลงเกิดขึ้นเนื่องจากการกราดตันอะตอมไฮเดรียม กล่าวคือ

$$\frac{1}{2}mv^2 = eV = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

หรือ

$$V = \frac{hc}{e\lambda}$$

$$= \frac{6.25 \times 10^{-34} \text{ โูล-วินาที} \times 3 \times 10^8 \text{ เมตร/วินาที}}{1.602 \times 10^{-19} \text{ คูลอนบี} \times 5896 \times 10^{-10} \text{ เมตร}}$$

$$= 2.1 \text{ โวลท์}$$

ดังนั้น กราด  $I_p$  มีค่าลดลงเมื่อความต่างศักย์เป็น  $2.1, 4.2, 3.6, \dots \text{ โวลท์}$

## 5.6 หลักความคล้องจอง

ทฤษฎีความตั้มสามารถอธิบายระบบขนาดเล็กขนาดที่ทฤษฎีบุคเกอร์อธิบายระบบขนาดใหญ่มีใช้ทฤษฎีความตั้มประยุกต์กับปรากฏการณ์ของระบบที่มีขนาดใหญ่ ทฤษฎีความตั้มความมีค่าเข้าไปสู่ทฤษฎีบุคเกอร์ได้พิสูจน์แนวความคิดดังกล่าวไว้

พิจารณาอะตอมที่มีรัศมีวงโคจรของบอร์ประมาณ  $1 \text{ มิลลิเมตร}$  ซึ่งใหญ่มากเมื่อเทียบกับ  $1 \text{ Å}$  ที่เป็นเส้นผ่าศูนย์กลางวงโคจรวงแรกของบอร์ของอะตอมไฮโดรเจน ดังนั้นในการนี้ทฤษฎีของบอร์ความมีค่าลดลงไปสู่ทฤษฎีบุคเกอร์ สำหรับเส้นผ่าศูนย์กลาง  $1 \text{ มิลลิเมตร}$  เลขความตั้ม  $n$  มีค่ามาก คือ  $n \approx 5000$  จากทฤษฎีของบอร์

$$v = cR \left( \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

$$= cR \left( \frac{n_i^2 - n_f^2}{n_i^2 n_f^2} \right)$$

$$= cR \left[ \frac{(n_i + n_f)(n_i - n_f)}{n_i^2 n_f^2} \right] \quad (5.38)$$

เนื่องจาก  $n$  มีค่ามาก ให้  $n_i \approx n_f = n$  และ  $n_i - n_f = \Delta n$  ดังนั้นสมการ (5.38) อาจเขียนได้เป็น

$$\begin{aligned} \lim_{n \rightarrow \infty} v &= \frac{2cnK^2e^4m}{n^44\pi\hbar^3c} \Delta n \\ &= \frac{1}{2\pi} \frac{K^2e^4m}{n^3\hbar^3} \Delta n \\ &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{Ke^2}{m} \cdot \frac{K^3m^3e^6}{n^6\hbar^6}} \Delta n \\ &= \frac{1}{2\pi} J \cdot \frac{1\%}{mr^3} An \end{aligned} \quad (5.39)$$

ตามพิสิกส์ยุคเก่าความถี่ของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่แผ่ออกมายากจะลดลงเท่ากับความถี่ของการที่อเล็กตรอนเคลื่อนที่รอบนิวเคลียส ดังนั้นมืออิเล็กตรอนเคลื่อนที่เป็นวงกลมจะแผ่คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าอย่างมากด้วยความถี่

$$v = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{v}{2\pi r} \quad (5.40)$$

$v$  คือความเร็วของอิเล็กตรอนในวงโคจร  $r$  เป็นรัศมีของวงโคจร และ  $v$  เคยหมายถึง คือ

$$v = \sqrt{\frac{Ke^2}{mr}}$$

แทนค่า  $v$  ลงในสมการ (5.40) จะได้

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{Ke^2}{mr^3}} \quad (5.41)$$

สำหรับ  $\Delta n = 1$  สมการ (5.39) จะสอดคล้องกับความถี่ซึ่งคาดคะเนโดยทฤษฎียุคเก่าคือ สมการ (5.41) ดังนั้นมือเลขค่อนต้ม  $n$  มีค่ามากทฤษฎีความตันต้มมีค่าไปสู่ทฤษฎียุคเก่า ซึ่งเรียกว่าหลักความคล้องจองของบอร์ร์ ทฤษฎีความตันและทฤษฎียุคเก่าถึงแม้จะแตกต่างกันมากเพียงใด แต่อารัมภหลักความคล้องจองนี้ทำให้สามารถเชื่อมความสัมพันธ์ระหว่างทฤษฎีทั้งสองเข้าด้วยกันได้

## 5.7 แบบของบอร์-ซอมเมอร์เฟลต์

จากสมมติฐานในทฤษฎีของบอร์จะพิจารณาองค์กรของอิเล็กตรอนแบบวงกลม เท่านั้น ต่อมารอมเมอร์เฟลต์ (Sommerfeld) ได้ขยายและปรับปรุงสมมติฐานของบอร์เพื่อนำไปสู่การโครงสร้างอิเล็กตรอนในรูปวงรีรอบนิวเคลียสซึ่งเรียกว่าแบบของบอร์-ซอมเมอร์เฟลต์ (Bohr-Sommerfeld model)

ตามแบบของบอร์-ซอมเมอร์เฟลต์ สำหรับอะตอมที่คล้ายไฮด्रเจน อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ในวงโคจรที่เป็นวงรีรอบนิวเคลียสโดยมีนิวเคลียสอยู่ที่จุดโฟกัสจุดหนึ่ง ตำแหน่งของอิเล็กตรอนถูกกำหนดด้วยคอร์ดเนตโพลาร์  $r$  และ  $\theta$  ทั้ง  $r$  และ  $\theta$  เป็นฟังก์ชันอย่างเป็นคานกับเวลา (สำหรับทฤษฎีของบอร์เฉพาะ  $\theta$  เท่านั้นที่เปลี่ยนไปกับเวลาแต่  $r$  คงที่) หมายความว่า เงื่อนไขความตั้งของบอร์สำหรับโมเมนตัมเชิงมุนในวงโคจรที่เป็นวงกลมของอิเล็กตรอน ต้องถูกแทนด้วยเงื่อนไขความตั้ง 2 เงื่อนไข เงื่อนไขแรกสำหรับการควบคุมไตร์ของโมเมนตัม เชิงรัศมี (radial momentum)

$$\oint p_r dr = n_r \hbar \quad (5.42)$$

เมื่อ  $n_r$  เป็นเลขคณิตตัมเชิงรัศมี (radial quantum number) และ  $p_r = m \frac{dr}{dt}$  เป็นโมเมนตัมเชิงรัศมี

เงื่อนไขที่สองสำหรับการควบคุมไตร์ของโมเมนตัมเชิงมุน

$$\oint p_\theta d\theta = n_\theta \hbar \quad (5.43)$$

เมื่อ  $n_\theta$  เป็นเลขคณิตตัมอะซิมูธ (azimuthal quantum number) และ  $p_\theta = mr^2 \frac{d\theta}{dt}$  เป็นโมเมนตัมเชิงมุน

ซอมเมอร์เฟลต์ได้ใช้เงื่อนไขทั้งสองและสมมติฐานของบอร์หาพลังงานรวม  $E$  ของอิเล็กตรอนซึ่งโครงรอบนิวเคลียสเป็นวงรี ได้

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{\mu K^2 (Z^2 e^4)}{2\hbar^2}$$

สมการข้างต้นจะเห็นว่าเท่ากับพลังงานในการนีที่อิเล็กตรอนโครงเป็นวงกลม แต่อย่างไรก็ตาม เลขคณิตตัมหลัก  $n$  เป็นผลรวมของเลขคณิตตัม 2 ตัว คือ

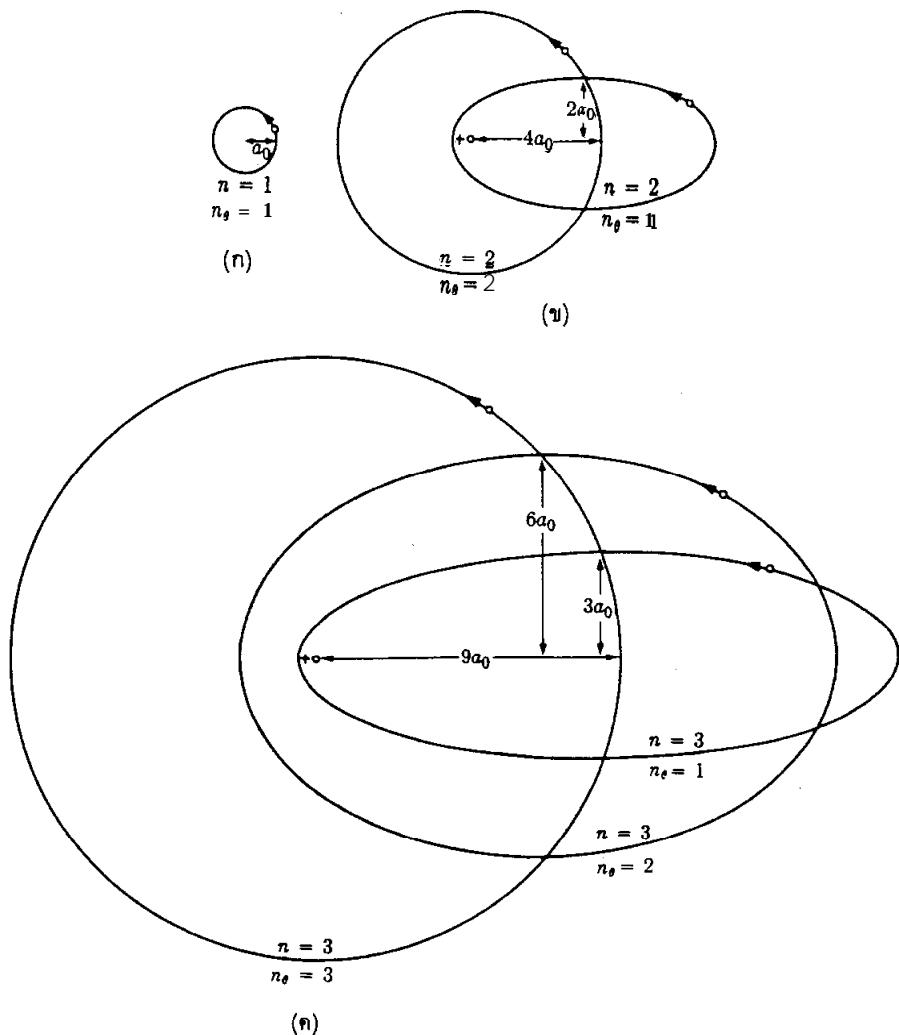
$$n = n_r + n_\theta \quad (5.44)$$

เมื่อ

$$n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$$

$$n_\theta = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$$

$$n_r = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$$



รูป 5.13 ทางเดินของอิเลกตรอนในอะตอมไฮdroเจน สำหรับ  $n = 1, 2$  และ  $3$  ตามแบบบอนด์-ชอมเมอร์เฟลต์

สำหรับ  $n = 1, n_\theta = 1$  และ  $n_r = 0$  วงโคจรเป็นวงกลม ดังแสดงในรูป (5.13 ก) สำหรับ  $n = 2$  สามารถเลือกค่า  $n_\theta = 2$  และ  $n_r = 0$  หรือ  $n_\theta = 1, n_r = 1$  ซึ่งสอดคล้องกับวงโคจร 2 วง ดังแสดงในรูป (5.13 ข) และทั้งสองวงโคจรนี้มีพลังงานเท่ากัน ในทำนองเดียวกันสำหรับ  $n = 3$  แสดงดังรูป (5.13 ค) มีวงโคจรสำหรับอิเลกตรอน 3 วงที่เป็นไปได้ โดยที่หัง 3 วงนี้ มีค่าพลังงานเดียวกัน ดังนั้นการที่วงโคจรเป็นวงรีไม่ได้เป็นการเพิ่มระดับพลังงานใหม่ขึ้นมา ระดับพลังงานของอะตอมที่สามารถอธิบายได้ด้วยเชิงของเลข exon ตั้มมากกว่า หนึ่งเชิง โดยที่มีพลังงานค่าเดียวกันเรียกว่า ดีเจเนอเรต (degenerate) ชอมเมอร์เฟลต์ได้แก้

ปัญหาเกี่ยวกับดีเจนเนอเรซีโดยนำเอาสมมติภาพของมวลในอะตอมมาใช้ เนื่องจากอิเลกตรอนที่เคลื่อนที่ในวงโคจรที่เป็นวงกลมมีความเร็วคงที่ แต่ในวงโคจรที่เป็นวงรี อิเลกตรอนจะมีความเร็วแตกต่างกันสำหรับตำแหน่งต่าง ๆ กัน อัตราเร็วของอิเลกตรอนจะเพิ่มขึ้นเมื่อยู่ใกล้นิวเคลียส และช้าลงเมื่อยู่ห่างนิวเคลียสออกไป จากการคำนวนโดยใช้ทฤษฎีสัมพัทธภาพ ซอมเมอร์เฟล์ดจะได้ระดับพลังงานของอะตอมที่คล้ายไฮโดรเจนเป็น

$$E_n = -\frac{\mu K^2 Z^2 e^4}{2n^2 \hbar^2} \left[ 1 + \frac{Z^2 \alpha^2}{n} \left( \frac{1}{n_\theta} - \frac{3}{4n_\theta} \right) \right] \quad (5.45)$$

เมื่อ  $\mu$  เป็นมวลลด และ  $\alpha$  เป็นค่าคงที่ของโครงสร้างละเอียด (fine structure constant) ซึ่งกำหนดโดย

$$\alpha = \frac{Ke^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137} \quad (5.46)$$

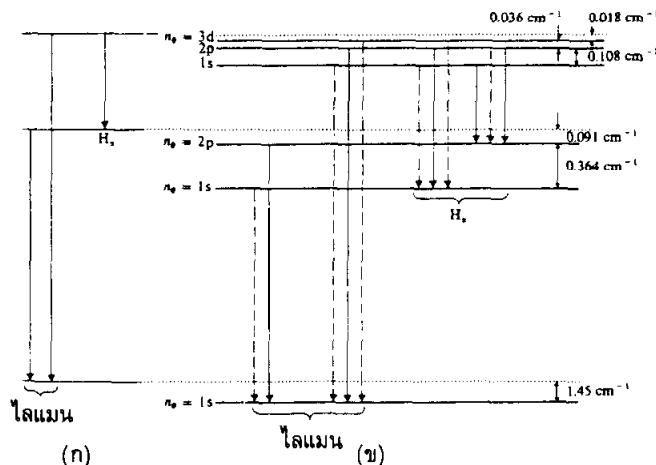
จากสมการ (5.45) แสดงว่าระดับพลังงานของอะตอมขึ้นกับ  $n_\theta$  ดังนั้นในสถานะที่  $n$  ใด ๆ จะมีระดับพลังงาน  $n$  ระดับที่มีพลังงานต่างกันเล็กน้อย เช่น

กรณี  $n = 1$  จะมีเพียงระดับเดียวเพรา  $n_\theta = 1$

สำหรับ  $n = 2$  ระดับพลังงานของอะตอมอาจมีได้ 2 ค่า สอดคล้องกับค่า  $n_\theta$  ที่มี 2 ค่า (คือ  $n_\theta = 1, 2$ ) กล่าวคือจะมีระดับพลังงาน 2 ระดับ สำหรับ  $n = 2$

ในท่านอยเดียวกัน  $n = 3$  จะมีระดับพลังงาน 3 ระดับ (สอดคล้องกับ  $n_\theta = 1, 2, 3$ )

การแยกของระดับพลังงานดังกล่าวนี้ใช้อธิบายโครงสร้างละเอียด (fine structure) ของอะตอมไฮโดรเจนได้



รูป 5.14 ส่วนหนึ่งของไคอะแกรมระดับพลังงานของไฮโดรเจน (ก) ไม่ใช้ทฤษฎีสัมพัทธภาพ (ข) ใช้ทฤษฎีสัมพัทธภาพซึ่งแสดงโครงสร้างละเอียด

รูป 5.14 แสดงให้ดูการระดับพลังงานของอะตอมไฮโดรเจนตามแบบของบอร์-ชอมเมอร์เฟล์ด ซึ่งจะเกิดการแยกระดับพลังงานที่อยู่ชิดกันมาก สำหรับการเปลี่ยนสถานะที่สังเกตเห็นได้ จะเกิดขั้นเฉพาะกรณีที่  $n_\theta$  เปลี่ยนค่าไปหนึ่ง (ไม่มีข้อบังคับเกี่ยวกับ  $n$ ) กล่าวคือ

$$\Delta n_\theta = n_{\theta_i} - n_{\theta_j} = \pm 1 \quad (5.47)$$

สมการข้างต้นเรียกว่ากฎการคัดเลือก ตัวอย่างเช่น เส้น H<sub>α</sub> ตามทฤษฎีของบอร์เป็นเส้นเดียวแต่ตามแบบของบอร์-ชอมเมอร์เฟล์ดเป็นเส้นคู่ใกล้ ๆ กัน การเปลี่ยนสถานะที่ไม่เป็นไปตามกฎการคัดเลือกจะไม่เกิดขึ้น เช่นเส้นประแสดงในรูป 5.16

### 5.8 ข้อจำกัดของกลศาสตร์ควอนตัมยุคเก่า

เราได้กล่าวมาแล้วว่า แบบกลศาสตร์ควอนตัมยุคเก่าที่บอร์และชอมเมอร์เฟล์ดเสนอขึ้นมาประสบความสำเร็จในการทำนายปรากฏการณ์ต่าง ๆ เบื้องต้นเกี่ยวกับสเปกตรัมของอะตอมไฮโดรเจนและอะตอมที่คล้ายกับไฮโดรเจน เช่นสามารถอธิบายอนุกรมต่าง ๆ ของการเปลี่ยนสถานะในอะตอมไฮโดรเจน ขนาดของอะตอมไฮโดรเจน ค่าที่ถูกต้องของศักย์การกระตุ้นและศักย์การแตกตัวเป็นไอออน เป็นต้น แต่แบบของอะตอมในลักษณะเช่นนี้ยังไม่เป็นที่น่าพอใจนัก เนื่องจากปัญหาเกี่ยวกับสเปกตรัมของอะตอมหลายอย่างไม่ได้ เช่น

1. ความเข้มสัมพัทธ์ของการเปลี่ยนสถานะต่าง ๆ
2. สเปกตรัมของอะตอมที่มีอิเลกตรอนavaเลนซ์มากกว่าหนึ่งตัว
3. โครงสร้างละเอียดที่สังเกตได้ในสถานะการณ์ต่าง ๆ
4. ผลของสนามแม่เหล็กต่อสเปกตรัมของอะตอม
5. เหตุผลที่สมควรสำหรับการสมมติฐานควอนตัมค่าต่าง ๆ บัญหาต่าง ๆ เหล่านี้สามารถอธิบายได้โดยใช้กลศาสตร์ควอนตัม

## สรุป

ตามทฤษฎีบอร์ของอะตอมไฮโดรเจน รัศมีของอิเลกตรอนในวงโคจรที่  $n$  คือ

$$r_n = \frac{n^2 \hbar^2}{Kme^2} = n^2 r_1 ; n = 1, 2, 3, \dots \dots$$

และระดับพลังงานของอิเลกตรอนนี้คือ

$$E_n = -\frac{E_1}{n^2} = -\frac{13.58}{n^2} \text{ eV}$$

スペกตรัมของอะตอมไฮโดรเจน คือ

$$\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

สำหรับอนุกรมบาลเมอร์  $n_f = 2$  จะได้  $n_i = 3, 4, 5, \dots$

ถ้าคิดว่ามวลของนิวเคลียสไม่เป็นอนันต์

$$R_M = \frac{\mu}{m} R_\infty$$

เมื่อ  $\mu = mM/(m+M)$  เป็นมวลลดและ  $R_\infty = K^2 e^4 m / 4\pi \hbar^3 c$

ระดับพลังงานสำหรับอะตอมไฮโดรเจนิก คือ

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{\mu K^2 (Z^2 e^4)}{2\hbar^2}$$

และการเปลี่ยนสถานะคือ

$$\frac{1}{\lambda} = Z^2 R_M \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

ในปี ค.ศ. 1914 แฟรงค์และไฮร์ตซ์ ได้ทำการทดลองแสดงให้เห็นว่า สถานะนึงเป็นค่า ๆ ของ อิเลกตรอนในอะตอมมีอยู่จริง

ตามหลักความคล้องจองเมื่อประยุกต์ทฤษฎีความต้มกับระบบขนาดใหญ่ ทฤษฎี ความต้มควรจะลดลงไปสู่ทฤษฎียุคเก่า

ตามแบบของบอร์-ชومเมอร์เฟล์ด วงโคจรของอิเลกตรอนในอะตอมเป็นวงรี เลข ความต้ม  $n$  กำหนดโดย

$$n = n_r + n_\theta \quad \text{เมื่อ } n = 1, 2, 3, \dots \dots \quad n_\theta = 1, 2, 3, \dots$$

$$n_r = 0, 1, 2, \dots \dots$$

ระดับพลังงานของอะตอมสามารถอธิบายได้ด้วยเชกของเลขค่าอนตัมมากกว่าหนึ่งเชกที่ให้ค่าพลังงานเดียวกัน ซึ่งเรียกว่าดีเจนเนอเรต

สำหรับการเปลี่ยนสถานะที่เป็นไปได้ของอิเล็กตรอนจากระดับพลังงานหนึ่งไปยังอีกระดับพลังงานหนึ่ง ไม่มีข้อจำกัดเกี่ยวกับการเปลี่ยน  $\pi$  แต่  $n$ , ต้องเปลี่ยนไปหนึ่งกล่าวคือ  $\Delta n_{\pi} = \pm 1$  ในกฎฐานของบอร์-ชอมเมอร์เฟล์ดของอะตอมที่คล้ายไฮโตรเจน

## แบบฝึกหัดบทที่ 5

1. จงคำนวณหาความถี่ของโคจร  $n$  และ  $n_{n+1}$  สำหรับสถานะที่อยู่ติดกันของอะตอมไฮโดรเจน และเปรียบเทียบกับความถี่  $\nu$  ของรังสีที่อะตอมแผ่ออกมาเมื่ออะตอมอยู่ในสถานะ  $n+1$  ไปยังสถานะ  $n$  สำหรับ (ก)  $n = 1$ , (ข)  $n = 100$  (ค)  $n = 1000$
2. สมมติว่ารัศมีของวงโคจรของอิเล็กตรอนในอะตอมไฮโดรเจน คือ  $0.00001$  ซม.,  $0.001$  ซม.,  $0.1$  ซม. หรือ  $10$  ซม. จงคำนวณหาค่าของเลขคວาณคմ  $n$  ที่สอดคล้องกับวงโคจรเหล่านี้
3. จงคำนวณหาพลังงานการแตกตัวเป็นไอโอดินของอะตอมไฮโดรเจนจากข้อมูลต่อไปนี้ ความยาวคลื่นของขีดจำกัดอนุกรมนาลเมอร์คือ  $3645 \text{ \AA}$  และความยาวคลื่นของเส้นแรกในอนุกรมไอลเมนต์คือ  $1215.7 \text{ \AA}$  และถ้าคำนวณค่านี้จากความยาวคลื่นของขีดจำกัดอนุกรมไอลเมนต์ ( $\lambda = 911.3 \text{ \AA}$ ) จะได้เท่าใด
4. จงเขียนโปรแกรมระดับพัฒนาอย่างประมาณสำหรับ ก)  $\text{He}^+$  ข)  $\text{Li}^{2+}$
5. จงคำนวณหาความยาวคลื่นสีเส้นแรกของอนุกรมนาลเมอร์สำหรับอะตอมดิวเทอเรียม
6. จงคำนวณหาความยาวคลื่นของการเปลี่ยนสถานะต่อไปนี้
  - ก)  $n_i = 2$  ไปยัง  $n_f = 1$  ใน  ${}^1\text{H}$
  - ข)  $n_i = 4$  ไปยัง  $n_f = 2$  ใน  $\text{He}^+$
  - ค)  $n_i = 6$  ไปยัง  $n_f = 3$  ใน  $\text{Li}^{2+}$
7. จงคำนวณหาความยาวคลื่นเส้นแรกของอนุกรมไอลเมนต์ สำหรับอะตอมตรีเทียมเปรียบเทียบค่านี้กับไฮโดรเจนและดิวเทอเรียม
8. ถ้าแสงสีขาวผ่านหลอดที่บรรจุก๊าซไฮโดรเจน ความยาวคลื่นอะไรที่จะถูกดูดกลืนท่าน คาดว่าจะเห็นอะไร ถ้าท่านวิเคราะห์แสงที่ผ่านไฮโดรเจนมาแล้ว
9. จงเปรียบเทียบค่าจากการทดลองของความยาวคลื่นเส้น  $\text{H}_\alpha$  สำหรับอะตอมไฮโดรเจน ( $6564.70 \text{ \AA}$ ) ก) ค่าที่คำนวณเมื่อใช้  $R_\infty = 1.09737 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$  และ ข)  $R_M = 1.09678 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$  สำหรับอะตอม  ${}^1\text{H}$
10. จงคำนวณหาค่าคงที่ของรัศมีเบอร์กสำหรับไฮโดรเจนธรรมชาติ  ${}^1\text{H}$  ที่มีมวลนิวเคลียร์  $1.67265 \times 10^{-27} \text{ kg}$  และไฮโดรเจนหนัก  ${}^2\text{H}$  ที่มีมวลนิวเคลียร์  $3.34338 \times 10^{-27} \text{ kg}$  จากค่านี้จะแสดงว่าผลต่างของความยาวคลื่นของ  $\text{H}_\alpha$  คือ  $1.79 \text{ \AA}$  เมื่อมาลองกับรัศมีเบอร์กของ  ${}^1\text{H}$  คือ  $9.10908 \times 10^{-31} \text{ kg}$
11. พลังงานยึดเหนี่ยวของสถานะพื้นและสถานะกระดับสถานะแรกของโปตัสเซียมคือ  $4.3 \text{ eV}$  และ  $2.7 \text{ eV}$  ตามลำดับ สมมุติว่าท่านใช้อิโอโปตัสเซียมในการทดลองของเฟรงค์และเชิร์ตซ์ ที่ความต่างศักย์เท่ากับกระแสจังสุดลง