

บทที่ 7

ทฤษฎีควอนตัมของอะตอมไฮโดรเจน

วัตถุประสงค์

หลังจากศึกษาบทที่ 7 แล้ว นักศึกษาสามารถ

- 1) อธิบายวิธีการหาฟังก์ชันคลื่นของอะตอมไฮโดรเจนจากสมการคลื่นชโรดิงเงอร์ได้
- 2) เขียนความสัมพันธ์ระหว่างเลขควอนตัม n , l และ m_l ได้
- 3) หาขนาดของโมเมนต์เชิงมุมและองค์ประกอบของโมเมนต์เชิงมุมในแกน z ได้
- 4) อธิบายโครงสร้างละเอียด ซึ่งเกิดจากอันตรกิริยาระหว่างสปิน-ออร์บิตได้
- 5) ทำแบบฝึกหัดได้อย่างน้อย 5 ข้อ

ถึงแม้ทฤษฎีของบอร์และชอมเมอร์เฟลด์สำหรับอะตอมไฮโดรเจน สามารถอธิบายสเปกตรัมของอะตอมจากการทดลองได้ แต่ทฤษฎีนี้มีข้อบกพร่องหลายประการเช่น ต้องยอมรับสมมติฐานเบื้องต้นหลายสมมติฐาน ทฤษฎีนี้มีรากฐานมาจากอะตอมที่ง่ายที่สุดและไม่สามารถขยายไปสู่อะตอมที่ยุ่งยากกว่าได้ นอกจากนี้ยังไม่สามารถอธิบายบางปัญหาของสเปกตรัมของอะตอมได้ เช่น ความเข้มของเส้นสเปกตรัม และกฎการคัดเลือกสำหรับการเปลี่ยนสถานะของอะตอมจากระดับพลังงานหนึ่งไปยังอีกระดับหนึ่ง

ต่อมาในปี ค.ศ. 1925 โชร์ดิงเจอร์ได้เสนอกกลศาสตร์ควอนตัมขึ้นมาโดยเริ่มต้นจากสมมติฐานเบื้องต้นประการเดียว คือสมการคลื่นของโชร์ดิงเจอร์ กลศาสตร์ควอนตัมนี้สามารถแก้ปัญหาของอะตอมไฮโดรเจนได้ เช่น อธิบายสเปกตรัมของอะตอมรวมทั้งความเข้มของเส้นสเปกตรัมด้วย และยังให้หลักการสำหรับเลขควอนตัมต่าง ๆ ตลอดจนถึงกฎการคัดเลือก ที่สำคัญคือสามารถขยายไปสู่ระบบที่ซับซ้อนได้ ในบทนี้เราจะใช้สมการคลื่นโชร์ดิงเจอร์กับอะตอมไฮโดรเจน เนื่องจากต้องใช้คณิตศาสตร์ที่ยุ่งยากจึงไม่แสดงรายละเอียดในการคำนวณ แต่จะกล่าวเป็นขั้นตอนโดยสังเขป และสรุปผลลัพธ์ที่ได้โดย

7.1 สมการคลื่นโชร์ดิงเจอร์สำหรับอะตอมไฮโดรเจน

สมมติว่านิวเคลียสของอะตอมไฮโดรเจน (ในกรณีนี้คือโปรตอน) มีมวล M อยู่ที่จุดออริจิน อิเล็กตรอนมวล m อยู่ที่ตำแหน่ง (x, y, z) สมการโชร์ดิงเจอร์ที่ไม่ขึ้นกับเวลาในกรณีนี้คือ

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E - V) \Psi = 0 \quad (7.1)$$

เมื่อ $\Psi = \Psi(x, y, z)$ เป็นฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอน
 μ เป็นมวลลดของอิเล็กตรอนและนิวเคลียส โดยที่

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

และ $V = V(x, y, z)$ เป็นพลังงานศักย์ของอิเล็กตรอนในอะตอมไฮโดรเจน

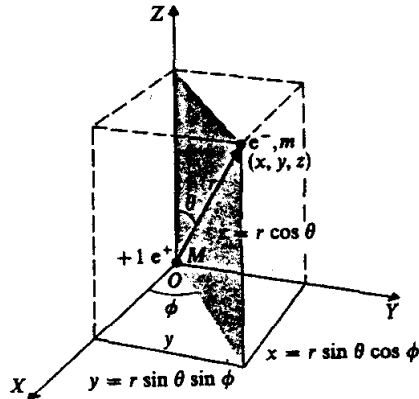
$$V(x, y, z) = - \frac{C e^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} = - \frac{C e^2}{r} \quad (7.3)$$

$C = 1/4 \pi \epsilon_0$ และ r เป็นระยะระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียส

ข้อสังเกต ในกรณีของอะตอมไฮโดรเจนเป็นปัญหาของสองวัตถุ คืออิเล็กตรอนและนิวเคลียส

แต่เราสามารถลดปัญหานี้ให้เป็นปัญหาของวัตถุเดียวได้ คือสมการ (7.1) เมื่อ $V(r)$ ขึ้นกับ r เพียงอย่างเดียวเท่านั้น

จุดประสงค์ของเราต้องการจะหาคำตอบของสมการ (7.1) สำหรับฟังก์ชันคลื่น $\Psi(x, y, z)$ ซึ่งมีค่าจำกัดที่จุดต่าง ๆ รอบ ๆ นิวเคลียส เพื่อความสะดวกในการหาคำตอบสมการ (7.1) จะเปลี่ยนโคออร์ดิเนตของสมการ (7.1) ให้อยู่ในรูปของโคออร์ดิเนตทรงกลม r, θ และ ϕ



รูป 7.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างโคออร์ดิเนต (x, y, z) และ (r, θ, ϕ) เมื่อสมมติว่านิวเคลียสอยู่ที่จุดออริจิน

รูป 7.1 แสดงตำแหน่งของอิเล็กตรอนที่ระบุด้วยเซตโคออร์ดิเนต (x, y, z) และ (r, θ, ϕ) ความสัมพันธ์ระหว่างโคออร์ดิเนตทั้งสองมีดังนี้

$$r = \text{ระยะระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียส (อยู่ที่ออริจิน)} = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

$$\theta = \text{มุมของ } r \text{ กับแกน } z = \cos^{-1} \left(\frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right)$$

$$\phi = \text{มุมของ } r \text{ รอบแกน } z \text{ ในระนาบ } xy \text{ ซึ่งวัดจากแกน } +x = \tan^{-1} (y/x)$$

$$\text{หรือ} \quad x = r \sin \theta \cos \phi \quad y = r \sin \theta \sin \phi \quad z = r \cos \theta \quad (7.4)$$

เปลี่ยนโคออร์ดิเนต (x, y, z) ของสมการ (7.1) ให้อยู่ในรูปของโคออร์ดิเนตทรงกลม (r, θ, ϕ) และแทน $\Psi(x, y, z)$ ด้วย $\Psi(r, \theta, \phi)$ จะได้สมการคลื่นชโรดิงเงอร์ของอะตอมไฮโดรเจนในโคออร์ดิเนตทรงกลม

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V(r)] \Psi = 0 \quad (7.5)$$

เพื่อให้ปัญหานี้ง่ายขึ้น เราใช้เทคนิคของการแยกตัวแปรแยกสมการเชิงอนุพันธ์ย่อยสมการ (7.5) ออกเป็นสมการเชิงอนุพันธ์ธรรมดาสามสมการ เหตุที่ทำได้เช่นนี้เพราะพลังงานศักย์

$V(r)$ เป็นฟังก์ชันของ r อย่างเดียวเท่านั้นไม่ขึ้นกับ θ กับ ϕ ให้ $\Psi(r, \theta, \phi)$ เป็นผลคูณของฟังก์ชัน 3 ตัว

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi) \quad (7.6)$$

เมื่อ R เป็นฟังก์ชันของ r อย่างเดียวเท่านั้น Θ เป็นฟังก์ชันของ θ แต่อย่างเดียว และ Φ เป็นฟังก์ชันของ ϕ เท่านั้น ดังนั้น

$$\frac{\partial \Psi}{\partial r} = \Theta \Phi \frac{\partial R}{\partial r}, \quad \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} = R \Phi \frac{\partial \Theta}{\partial \theta}, \quad \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2} = R \Theta \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2}$$

แทนค่าสมการข้างต้นลงในสมการ (7.5) แล้วหารด้วย $R \Theta \Phi$ จะได้

$$\left[\frac{1}{r^2} \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) \right] + \left[\frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{1}{\Theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin^2 \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) \right] + \left[\frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} \right] + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V(r)] = 0 \quad (7.7)$$

คูณตลอดทั้งสองข้างด้วย $r^2 \sin^2 \theta$ แล้วจัดเทอมใหม่ โดยจัดเทอมที่เป็นฟังก์ชันของ r และ θ ไว้ทางซ้ายมือและเทอมที่เป็นฟังก์ชันของ ϕ ให้อยู่ทางขวามือ ได้

$$-\frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) - \frac{2\mu}{\hbar^2} r^2 \sin^2 \theta [E - V(r)] - \frac{\sin^2 \theta}{\Theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin^2 \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) = \frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} \quad (7.8)$$

ทางด้านซ้ายมือของสมการ (7.8) เป็นฟังก์ชันของ r และ θ ขณะที่ทางด้านขวามือเป็นฟังก์ชันของ ϕ อย่างเดียว สมการนี้เป็นจริงเมื่อแต่ละข้างเท่ากับค่าคงที่ เราให้เป็น $-m_l^2$ จะได้สมการ 2 สมการ ดังนี้

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = -m_l^2 \quad (7.9)$$

$$\text{และ } -\frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{2\mu}{\hbar^2} r^2 \sin^2 \theta [E - V(r)] - \frac{\sin^2 \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin^2 \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) = -m_l^2 \quad (7.10)$$

หารตลอดทั้งสองข้างสมการ (7.10) ด้วย $\sin^2 \theta$ และจัดรูปใหม่

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} [E - V(r)] = \frac{m_l^2}{\sin^2 \theta} - \frac{1}{\Theta \sin^2 \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin^2 \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) \quad (7.11)$$

ทางด้านซ้ายมือของสมการนี้เป็นฟังก์ชันของ r แต่เพียงอย่างเดียว ขณะที่ทางด้านขวามือเป็นฟังก์ชันของ θ อย่างเดียว สมการข้างต้นเป็นจริงได้เมื่อแต่ละข้างเท่ากับค่าคงที่เท่านั้น เราให้เท่ากับ α ดังนั้น

$$\frac{m_l^2}{\sin^2 \theta} - \frac{1}{\Theta \sin^2 \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin^2 \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) = \alpha \quad (7.12)$$

$$\text{และ} \quad \frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} [E - V(r)] = \alpha \quad (7.13)$$

สมการ (7.9) (7.12) และ (7.13) หลังจากจัดรูปใหม่แล้วอาจเขียนได้เป็น

$$\frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} + m_l^2 \Phi = 0 \quad (7.14)$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left[\alpha - \frac{m_l^2}{\sin^2 \theta} \right] \Theta = 0 \quad (7.15)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[E - V(r) - \frac{\hbar^2 \alpha}{2\mu r^2} \right] R = 0 \quad (7.16)$$

ด้วยเหตุนี้ การหาคำตอบของสมการคลื่นโซร์ดิงเจอร์ของอะตอมไฮโดรเจน จึงหมายถึงการหาคำตอบของสมการทั้งสามข้างต้นนี้ สมการ (7.14) และ (7.15) เป็นสมการเชิงมุมไม่ขึ้นกับศักย์ $V(r)$ สำหรับสมการ (7.16) เป็นสมการเชิงรัศมี ข้อสังเกต การแยกตัวแปรในลักษณะเช่นนี้ใช้ได้เฉพาะเมื่อพลังงานศักย์เป็นฟังก์ชันกับรัศมี (r) แต่เพียงอย่างเดียวเท่านั้น

พิจารณาสมการ (7.14) เพื่อหาคำตอบ

$$\frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} + m_l^2 \Phi = 0$$

คำตอบของสมการข้างต้น คือ

$$\Phi(\phi) = A e^{im_l \phi} \quad (7.17)$$

จากเงื่อนไขที่ $\Phi(\phi)$ ต้องมีค่าต่อเนื่องและมีค่าเดียว ณ ที่หนึ่ง ดังนั้น $\Phi(0)$ ต้องมีค่าเท่ากับ $\Phi(2\pi)$ เพราะเป็นที่เดียวกัน นั่นคือ

$$\Phi(0) = \Phi(2\pi)$$

$$1 = e^{i2\pi m_l}$$

$$\text{หรือ} \quad 1 = \cos 2\pi m_l + i \sin 2\pi m_l$$

สมการข้างต้นจะเป็นจริงได้ เมื่อ

$$|m_l| = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (7.18)$$

m_l คือเลขควอนตัมแม่เหล็ก (magnetic quantum number)

ฟังก์ชันคลื่นปกติของ Φ หาได้จาก

$$\int \Phi^* \Phi d\phi = 1$$

$$\int_0^{2\pi} A^* e^{-im\phi} A e^{im\phi} d\phi = 1$$

$$|A|^2 \int_0^{2\pi} d\phi = 1$$

$$|A|^2 2\pi = 1$$

$$A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

ฟังก์ชันคลื่นปกติของสมการ (7.17) คือ

$$\Phi(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \quad (7.19)$$

พิจารณาสมการ (7.15) การหาคำตอบของสมการนี้จะง่ายขึ้นถ้าเปลี่ยนตัวแปร

$$\text{ให้ } \xi = \cos \theta$$

$$\text{และ } P(\xi) = \Theta(\theta)$$

$$\frac{d\xi}{d\theta} = -\sin \theta$$

$$\frac{d\Theta}{d\theta} = \frac{dP}{d\xi} \frac{d\xi}{d\theta} = -\frac{dP}{d\xi} \sin \theta$$

จากสมการ (7.15) ในเทอมของตัวแปร ξ จะได้

$$\frac{d}{d\xi} \left[(1-\xi^2) \frac{dP}{d\xi}(\xi) \right] + \left[\alpha - \frac{m_l^2}{(1-\xi^2)} \right] P(\xi) = 0 \quad (7.20)$$

การหาคำตอบของสมการข้างต้นคล้ายคลึงกับกรณีฮาร์โมนิกออสซิลเลเตอร์ โดยทั่วไป ฟังก์ชัน $P(\xi) \rightarrow \infty$ เมื่อ $\xi = \pm 1$ ซึ่งใช้ไม่ได้ แต่ถ้าค่าคงที่ $\alpha = \ell(\ell+1)$ ฟังก์ชัน $P(\xi)$ จะให้ค่าที่ใช้ได้ตลอด ดังนั้น

$$\alpha = \ell(\ell+1)$$

$$\text{เมื่อ } \ell = |m_l|, |m_l| + 1, |m_l| + 2, \dots \quad (7.21)$$

ℓ คือเลขควอนตัมออร์บิทัล (orbital quantum number)

แทนค่า α ลงในสมการ (7.20) จะได้

$$\frac{d}{d\xi} \left[(1-\xi^2) \frac{dP}{d\xi}(\xi) \right] + \left[\ell(\ell+1) - \frac{m_l^2}{(1-\xi^2)} \right] P(\xi) = 0 \quad (7.22)$$

ถ้า $m_\ell = 0$ สมการ (7.22) คือสมการดิฟเฟอเรนเชียลของเลอจอง (Legendre's differential equation)

$$(1-\xi^2) \frac{d^2P}{d\xi^2}(\xi) - 2\xi \frac{dP}{d\xi}(\xi) + \ell(\ell+1)P(\xi) = 0 \quad (7.23)$$

คำตอบของสมการข้างต้นอยู่ในรูปของเลอจองโพลีโนเมียล (Legendre polynomial) หาได้จากความสัมพันธ์ ดังนี้

$$P_\ell(\xi) = \frac{1}{2^\ell \ell!} \frac{d^\ell}{d\xi^\ell} (\xi^2-1)^\ell \quad (7.24)$$

เมื่อ $P_\ell(\xi)$ คือ เลอจองโพลีโนเมียลลำดับที่ ℓ เช่น

$$\begin{aligned} P_0(\xi) &= 1 && \text{เมื่อ } \ell = 0 \\ P_1(\xi) &= \xi = \cos \theta && \text{เมื่อ } \ell = 1 \\ P_2(\xi) &= \frac{1}{2}(3\xi^2-1) = \frac{1}{2}(3 \cos^2\theta-1) && \text{เมื่อ } \ell = 2 \\ P_3(\xi) &= \frac{1}{2}(5\xi^3-3\xi) = \frac{1}{2}(5 \cos^3\theta - 3 \cos \theta) && \text{เมื่อ } \ell = 3 \end{aligned}$$

ในกรณีที่ $m_\ell \neq 0$ คำตอบของสมการ (7.22) อยู่ในรูปของแอสโซซิเอตเลอจองโพลีโนเมียล (associated Legendre polynomial) $P_{\ell m_\ell}(\xi)$ ซึ่งหาได้จากเลอจองโพลีโนเมียลตามความสัมพันธ์ ดังนี้

$$P_{\ell m_\ell}(\xi) = (1-\xi^2)^{m_\ell/2} \frac{d^{m_\ell}(P_\ell(\xi))}{d\xi^{m_\ell}} \quad (7.25)$$

ตัวอย่าง สำหรับ $m_\ell = \pm 1, \ell = 2$

$$\begin{aligned} P_{2\pm 1}(\xi) &= (1-\xi^2)^{1/2} \frac{d}{d\xi} P_2(\xi) \\ &= (1-\xi^2)^{1/2} \frac{d}{d\xi} \left[\frac{1}{2}(3\xi^2-1) \right] \\ &= (1-\xi^2)^{1/2} 3\xi \end{aligned}$$

จะได้ $P_{2\pm 1}(\cos \theta) = 3 \sin \theta \cos \theta$

ฟังก์ชันคลื่นปกติ $\Theta_{\ell m_\ell}(\theta) = N_{\ell m_\ell} P_{\ell m_\ell}(\cos \theta)$

$N_{\ell m_\ell}$ คือค่าคงที่ของความปกติ หาได้จาก

$$\int_{-1}^1 N^2 |P_{\ell m_\ell}(\xi)|^2 d\xi = 1$$

จะได้ $N_{\ell m_\ell} = \left[\frac{(2\ell+1)(\ell-m_\ell)!}{2(\ell+m_\ell)!} \right]^{1/2}$

ฟังก์ชันคลื่นเชิงมุมซึ่งเป็นผลคูณของฟังก์ชัน $\Theta(\theta)$ กับ $\Phi(\phi)$ เรียกว่า ฟังก์ชันฮาร์โมนิกทรงกลม (spherical harmonic function) ใช้สัญลักษณ์ $Y_{\ell m_\ell}(\theta, \phi)$

$$Y_{\ell m_\ell}(\theta, \phi) = N_{\ell m_\ell} P_{\ell m_\ell}(\cos \theta) \frac{e^{im_\ell \phi}}{\sqrt{2\pi}} \quad (7.26)$$

ตาราง 7.1 แสดงค่า $Y_{\ell m_\ell}(\theta, \phi)$ สำหรับ $\ell = 0, 1, 2$

ℓ	m_ℓ	$Y_{\ell m_\ell}$
0	0	$Y_{00} = 1/\sqrt{4\pi}$
1	0	$Y_{10} = \sqrt{3/4\pi} \cos \theta$
	± 1	$Y_{1\pm 1} = \mp \sqrt{3/8\pi} \sin \theta e^{\pm i\phi}$
2	0	$Y_{20} = \frac{1}{4} \sqrt{5/\pi} (3 \cos^2 \theta - 1)$
	± 1	$Y_{2\pm 1} = \mp \sqrt{15/8\pi} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}$
	± 2	$Y_{2\pm 2} = \frac{1}{4} \sqrt{15/2\pi} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$

พิจารณาสสมการ (7.16) และแทนค่า $\alpha = \ell(\ell+1)$ จะได้

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[E - V(r) - \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \right] R = 0 \quad (7.27)$$

เมื่อ $V(r) = -Ze^2/4\pi\epsilon_0 r$ วิธีหาคำตอบสมการข้างต้นคล้ายคลึงกับของฮาร์โมนิกออสซิลเลเตอร์ กล่าวคือจะต้องหาคำตอบอะซิมป์โทติก (คำตอบเมื่อ $r \rightarrow \infty$) ก่อน รายละเอียดในการหาคำตอบจะไม่กล่าวถึงในที่นี้ สุดท้ายจะได้คำตอบที่สมบูรณ์ของ $R(r)$ คือ

$$R_{n\ell}(r) = N_{n\ell} e^{\rho/2} \rho^\ell L_{n-\ell}^{2\ell+1}(\rho) \quad (7.28)$$

เมื่อ $\rho = \frac{2Zr}{na_0}$ โดยที่ a_0 เป็นรัศมีวงโคจรวงในสุดของบอร์ $= \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2}$

$L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$ คือ แอสโซซิเอตเตดลาแกร์โพลีโนเมียล (associated laguerre polynomial)

หาได้จาก

$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho) = \left(\frac{d}{d\rho}\right)^{2l+1} \left[e^\rho \left(\frac{d}{d\rho}\right)^{n+l} (\rho^{n+l} e^{-\rho}) \right]$$

และในการหาคำตอบสมการ (7.27) จะได้ค่า E_n ดังนี้

$$E_n = \frac{-\mu Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2n^2 \hbar^2} \quad (7.29)$$

เมื่อ n คือเลขควอนตัมหลัก (principal quantum number) เป็นเลขจำนวนเต็มบวกที่มีค่ามากกว่า l โดยที่

$$n = l+1, l+2, l+3, \dots \quad (7.30)$$

จะเห็นได้ว่าสมการ (7.29) ตรงกันกับสมการพลังงานของอะตอมไฮโดรเจนที่บอร์คำนวณไว้ เมื่อแทนค่าคงที่ต่าง ๆ ลงในสมการ (7.29) จะได้

$$E_n = -\frac{13.6 Z^2}{n^2} \text{ eV} \quad (7.31)$$

และ N_{nl} เป็นค่าคงที่ของความปกติ หาได้จาก

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

จะได้ $N_{nl} = -2 \left(\frac{Z}{na_0}\right)^{3/2} \left[\frac{(n-l-1)!}{n [(n+l)!]^3} \right]^{1/2}$

ฟังก์ชันคลื่นรัศมี $R_{nl}(r)$ ของอะตอมไฮโดรเจนสำหรับ $n=1, 2,$ และ 3 คือ

$$R_{10}(r) = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} 2 \exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right)$$

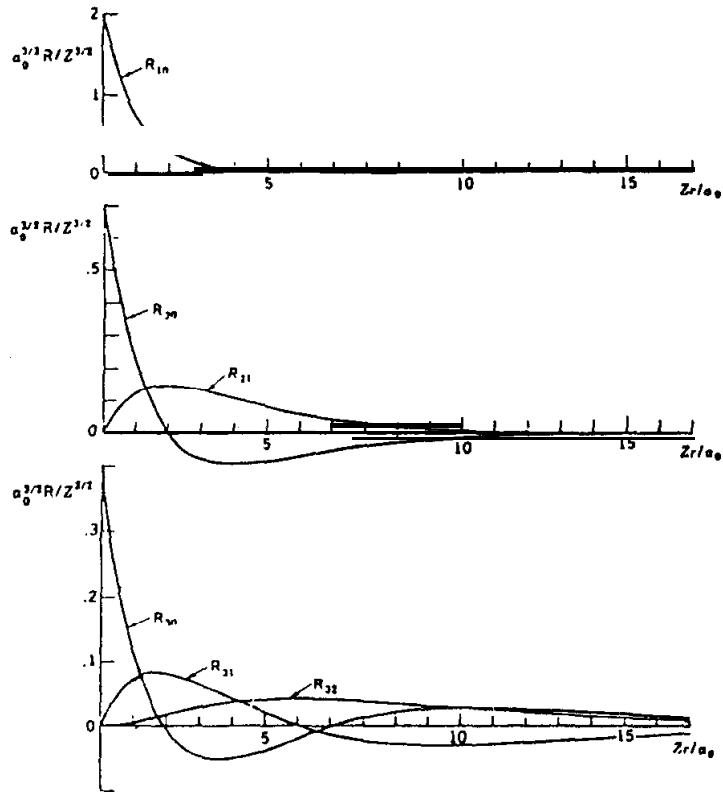
$$R_{20}(r) = \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right)$$

$$R_{21}(r) = \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{Zr}{a_0} \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right)$$

$$R_{30}(r) = \left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2} 2 \left[1 - \frac{2}{3} \frac{Zr}{a_0} + \frac{2}{27} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2\right] \exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right)$$

$$R_{31}(r) = \left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2} \frac{4\sqrt{2}}{3} \frac{Zr}{a_0} \left(1 - \frac{1}{6} \frac{Zr}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right)$$

$$R_{32}(r) = \left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2} \frac{2\sqrt{2}}{27\sqrt{5}} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 \exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right)$$



รูป 7.2 แสดงฟังก์ชันรัศมี $R_{nl}(r)$ สำหรับ $n=1, 2$ และ 3

จากสมการ (7.6) ฟังก์ชันคลื่นรวมของอิเล็กตรอนในสถานะใด ๆ คือ

$$\Psi_{nlm_l}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) \Theta_{lm_l}(\theta) \Phi_{m_l}(\phi) \quad (7.32)$$

แสดงว่าฟังก์ชันคลื่นที่แทนสถานะหนึ่ง ถูกระบุด้วยเลขควอนตัม n , l และ m_l . เลขควอนตัมเหล่านี้ เขียนให้อยู่ในรูปง่าย ๆ ได้ ดังนี้

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

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$m_l = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$$

สำหรับค่า n ที่กำหนดให้มีค่า l อยู่ n ค่า และสำหรับค่า l ที่กำหนดให้มีค่า m_l อยู่ $(2l+1)$ ค่า

ตาราง 7.2 แสดงค่าที่เป็นไปได้ของ l และ m_l สำหรับค่า $n=1, 2$ และ 3

n	1	2		3		
l	0	0	1	0	1	2
m_l	0	0	-1, 0, 1	0	-1, 0, 1	-2, -1, 0, 1, 2
จำนวนฟังก์ชัน ในแต่ละค่าของ n	1	4		9		

จากตารางข้างต้น ในแต่ละค่าของ n จะมีจำนวนฟังก์ชันที่สอดคล้องกับพลังงานค่าเดียวกัน (degenerate eigenfunctions) ได้ n^2 ฟังก์ชัน

ตาราง 7.3 แสดงฟังก์ชันคลื่นปกติของอะตอมไฮโดรเจนเมื่อ $n=1, 2$ และ 3

$$\begin{aligned} \Psi_{100} &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0} \\ \Psi_{200} &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0} \\ \Psi_{210} &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \cos \theta \\ \Psi_{21\pm 1} &= \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \sin \theta e^{\pm i\phi} \\ \Psi_{300} &= \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(27 - 18 \frac{Zr}{a_0} + \frac{2Z^2 r^2}{a_0^2}\right) e^{-Zr/3a_0} \\ \Psi_{310} &= \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/3a_0} \cos \theta \\ \Psi_{31\pm 1} &= \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/3a_0} \sin \theta e^{\pm i\phi} \\ \Psi_{320} &= \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Z^2 r^2}{a_0^2} e^{-Zr/3a_0} (3 \cos^2 \theta - 1) \\ \Psi_{32\pm 1} &= \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Z^2 r^2}{a_0^2} e^{-Zr/3a_0} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi} \\ \Psi_{32\pm 2} &= \frac{1}{162\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Z^2 r^2}{a_0^2} e^{-Zr/3a_0} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi} \end{aligned}$$

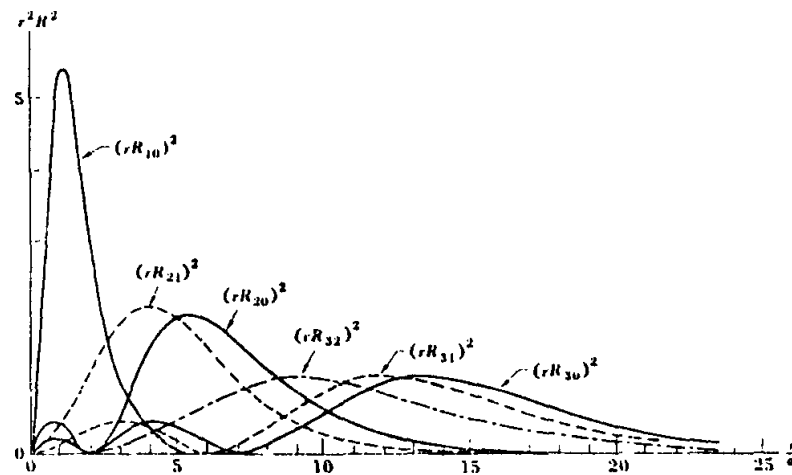
จากสมการ (7.6) ฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอน Ψ ในอะตอมไฮโดรเจน คือ

$$\Psi = R\Theta\Phi$$

โดยที่ $R = R_{n\ell}(r)$ อธิบายว่า Ψ เปลี่ยนแปรไปกับ r อย่างไรเมื่อเลขควอนตัมหลักและเลขควอนตัมออร์บิทัลมีค่าเป็น n และ $\ell, \Theta = \Theta_{m_\ell}(\theta)$ เป็นฟังก์ชันที่อธิบายถึง Ψ เปลี่ยนแปรไปกับ θ อย่างไรเมื่อเลขควอนตัมออร์บิทัลและเลขควอนตัมแม่เหล็กมีค่าเป็น ℓ และ m_ℓ และ $\Phi = \Phi_{m_\ell}$ อธิบายถึง Ψ เปลี่ยนแปรไปกับ ϕ อย่างไรเมื่อเลขควอนตัมแม่เหล็กคือ m_ℓ ความหนาแน่นของความน่าจะเป็นอาจเขียนได้ว่า

$$|\Psi|^2 = |R|^2 |\Theta|^2 |\Phi|^2$$

ความหนาแน่นของความน่าจะเป็นหรือโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนที่ระยะ r จากนิวเคลียส เป็นปริมาตรโดยตรงกับ $|R|^2$ แต่โอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนในรัศมี r กับ $r+dr$ จากนิวเคลียสเป็นปริมาตรโดยตรงกับ $|R|^2 4\pi r^2 dr$

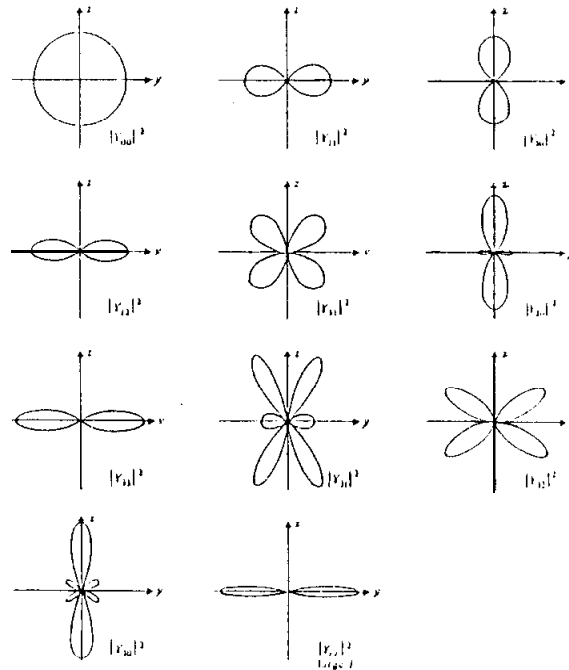


รูป 7.3 กราฟของปริมาณ $r^2 |R(r)|^2$ สำหรับฟังก์ชันเชิงรัศมีหลายฟังก์ชันกับ r/a_0

จากรูปข้างต้นจะเห็นว่าฟังก์ชัน $R_{n\ell}$ ที่มีค่า ℓ สูงในแต่ละค่า n (คือ $\ell=n-1$) จะให้ค่าของ $r^2 |R(r)|^2$ มากที่สุด ที่

$$r_{\max} = n^2 a_0 \quad (7.33)$$

เนื่องจากฟังก์ชันคลื่นรวมประกอบด้วยฟังก์ชันคลื่นเชิงมุมคูณกับฟังก์ชันคลื่นเชิงรัศมี ดังนั้นโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนขึ้นอยู่กับทิศทางหรือมุม θ, ϕ รอบ ๆ นิวเคลียส รูป 7.4 แสดงโพลาร์ไดอะแกรมของ $|Y_{lm}|^2$ จะเห็นว่า $|Y_{00}|^2$ มีลักษณะเป็นทรงกลม นั่นคือ ความหนาแน่นของความน่าจะเป็นหรือโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนที่ระยะ r ที่กำหนดจะมีค่าเท่ากันทุกทิศทาง สำหรับสถานะอื่น ๆ จะขึ้นกับมุม ดูรูป 7.4



รูป 7.4 แสดงการกระจายของ $|Y_{lm}|^2(\theta, \phi)^2$

การบอกสถานะเกี่ยวกับโมเมนตัมเชิงมุมของอิเล็กตรอนโดยทั่วไปจะใช้สัญลักษณ์เป็นตัวอักษร เช่น $l = 0$ เรียกสถานะ s, $l = 1$ เรียกสถานะ p เป็นต้น แสดงดังตาราง 7.4

ตาราง 7.4 สัญลักษณ์ที่ใช้ระบุสถานะโมเมนตัมเชิงมุมต่างๆ

l	0	1	2	3	4	5
สัญลักษณ์	s	p	d	f	g	h

สถานะ 1s แทนสถานะ $n = 1, l = 0$

2s แทนสถานะ $n = 2, l = 0$

2p แทนสถานะ $n = 2, l = 1$

.... ฯลฯ.....

ฟังก์ชันคลื่นที่ขึ้นกับเวลาอาจหาได้โดยคูณ Ψ ด้วย $e^{-Et/\hbar}$ นั่นคือ

$$\Psi_{n\ell m_\ell}(r, \theta, \phi, t) = \Psi_{n\ell m_\ell}(r, \theta, \phi) e^{-iE_n t/\hbar}$$

ดังนั้น ปริมาณ $|\Psi|^2 = \Psi^* \Psi$ ซึ่งใช้บอกความหนาแน่นของโอกาส หรือความน่าจะเป็นจะไม่เป็นฟังก์ชันของเวลา

7.2 โมเมนตัมเชิงมุม

ตามสมมติฐานของบอร์ที่ใช้อธิบายอะตอมไฮโดรเจน ได้กล่าวว่า โมเมนตัมเชิงมุมของอิเล็กตรอน = $n\hbar$ ซึ่งนำไปสู่การคำนวณหาระดับพลังงานของอะตอมไฮโดรเจนได้อย่างถูกต้อง รายละเอียดต่าง ๆ ในการคำนวณได้กล่าวแล้วในบทที่ 5 สำหรับหัวข้อนี้จะแสดงให้เห็นว่าโมเมนตัมเชิงมุมที่ศึกษาจากฟังก์ชันคลื่นของอะตอมไฮโดรเจนมีค่าที่แน่นอนเช่นกัน

ในกลศาสตร์ยุคเก่า อนุภาคมวล m อยู่ที่ตำแหน่ง r และมีโมเมนตัม p จะมีโมเมนตัมเชิงมุม L กำหนดได้ดังนี้

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$$

องค์ประกอบของโมเมนตัมเชิงมุมในแกน x , y และ z คือ

$$L_x = y p_z - z p_y$$

$$L_y = z p_x - x p_z$$

$$L_z = x p_y - y p_x$$

และขนาดของ L หาได้จาก $L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$

สมการข้างต้นเหล่านี้ สามารถทำให้อยู่ในรูปของตัวดำเนินการในกลศาสตร์ควอนตัมได้ โดยการแทนค่า p_x , p_y และ p_z จากตาราง 6.1 ในบทที่ 6 จะได้

$$(L_x)_{op} = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

$$(L_y)_{op} = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

$$(L_z)_{op} = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

$$L_{op}^2 = (L_x)_{op}^2 + (L_y)_{op}^2 + (L_z)_{op}^2$$

เนื่องจากฟังก์ชันคลื่นของอะตอมไฮโดรเจนอยู่ในรูปของโคออร์ดิเนตทรงกลม ดังนั้นเพื่อความสะดวกจะเปลี่ยนสมการข้างต้นเหล่านี้ให้อยู่ในทอมของโคออร์ดิเนตทรงกลม ได้เป็น

$$(L_x)_{op} = i\hbar \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right)$$

$$(L_y)_{op} = i\hbar \left(-\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right)$$

$$(L_z)_{op} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$$

และ
$$L_{op}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]$$

เมื่อนำ $(L_z)_{op}$ กระทำบนฟังก์ชันคลื่น $\Psi_{n\ell m_\ell}$ จะได้

$$\begin{aligned} (L_z)_{op} \Psi_{n\ell m_\ell} &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \Psi_{n\ell m_\ell} \\ &= R_{n\ell} \Theta_{\ell m_\ell} (-i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \Phi_{m_\ell}) \\ &= R_{n\ell} \Theta_{\ell m_\ell} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_\ell \phi} \right) \\ &= m_\ell \hbar R_{n\ell} \Theta_{\ell m_\ell} \Phi_{m_\ell} \\ &= m_\ell \hbar \Psi_{n\ell m_\ell} \end{aligned} \tag{7.34}$$

แสดงว่า เมื่อ $(L_z)_{op}$ กระทำบนฟังก์ชันคลื่น $\Psi_{n\ell m_\ell}$ จะได้ฟังก์ชันเดิมคูณกับ $m_\ell \hbar$ ดังนั้น $\Psi_{n\ell m_\ell}$ เป็นฟังก์ชันไอเกนของ $(L_z)_{op}$ และมี $m_\ell \hbar$ เป็นค่าไอเกน

เมื่อนำ L_{op}^2 กระทำบนฟังก์ชันคลื่น $\Psi_{n\ell m_\ell}$ จะได้

$$L_{op}^2 \Psi_{n\ell m_\ell} = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d}{d\theta} \right) - \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{d^2}{d\phi^2} \right] R_{n\ell} \Theta_{\ell m_\ell} \Phi_{m_\ell}$$

จาก $\frac{\partial^2 \Phi_{m_\ell}}{\partial \phi^2} = -m_\ell^2 \Phi_{m_\ell}$ ดังนั้น

$$L_{op}^2 \Psi_{n\ell m_\ell} = R_{n\ell} \Phi_{m_\ell} (-\hbar^2) \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d}{d\theta} \Theta_{\ell m_\ell} \right) - \frac{m_\ell^2}{\sin^2 \theta} \Theta_{\ell m_\ell} \right]$$

จากสมการ (7.12) แทน $\alpha = \ell(\ell+1)$ และคูณตลอดด้วย $\Theta_{\ell m_\ell}$ จะได้

$$\frac{m_\ell^2}{\sin^2 \theta} \Theta_{\ell m_\ell} - \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d}{d\theta} \Theta_{\ell m_\ell} \right) = \ell(\ell+1) \Theta_{\ell m_\ell}$$

ดังนั้น
$$L_{op}^2 \Psi_{n\ell m_\ell} = R_{n\ell} \Phi_{m_\ell} (-\hbar^2) [-\ell(\ell+1) \Theta_{\ell m_\ell}]$$

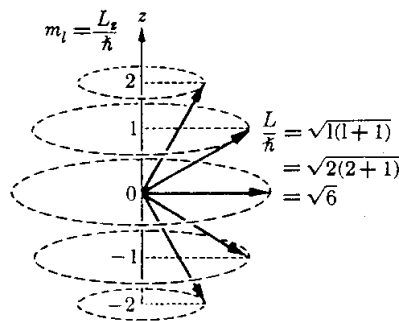
$$= \ell(\ell+1) \hbar^2 \Psi_{n\ell m_\ell} \tag{7.35}$$

สมการข้างต้นแสดงว่า $\Psi_{n\ell m_\ell}$ เป็นฟังก์ชันไอเกนของ L_{op}^2 ด้วย และมี $\ell(\ell+1)\hbar^2$ เป็นค่าไอเกน
 กลศาสตร์คลื่นจะให้ค่าของโมเมนตัมเชิงมุม

$$L = \sqrt{\ell(\ell+1)}\hbar \tag{7.36}$$

(ซึ่งต่างกับของบอห์ร์ $L = n\hbar$)

เราสามารถเปรียบเทียบได้ว่า โมเมนตัมเชิงมุมเป็นเวกเตอร์มีขนาด $\sqrt{\ell(\ell+1)}\hbar$ จัดตัวให้องค์ประกอบของโมเมนตัมเชิงมุมในแกน z เป็น $\ell\hbar, (\ell-1)\hbar, \dots, -\ell\hbar$ เท่าที่ค่า m_ℓ เป็นไปได้ เช่นกรณี $\ell = 2$ ขนาดของโมเมนตัมเชิงมุมเท่ากับ $\sqrt{6}\hbar$ เวกเตอร์นี้จัดตัวได้ 5 ลักษณะกับแกน z ดังรูป 7.5 หรืออาจกล่าวได้ว่าโมเมนตัมเชิงมุม L นั้น ควอนไทซ์



รูป 7.5 การจัดตัวของโมเมนตัมเชิงมุมออร์บิทัล L ที่เป็นไปได้สำหรับ $\ell = 2$

เมื่อนำ $(L_x)_{op}$ และ $(L_y)_{op}$ กระทำบนฟังก์ชันคลื่น $\Psi_{n\ell m_\ell}$ จะพบว่าฟังก์ชันคลื่นนี้ไม่ใช่ฟังก์ชันไอเกนสำหรับตัวดำเนินการเหล่านี้ นั่นคือองค์ประกอบของโมเมนตัมเชิงมุมในแกน x และ y ไม่สามารถหาค่าที่แน่นอนได้ ซึ่งเป็นไปตามหลักความไม่แน่นอน ในทางปฏิบัติแล้วเราจะเลือกทิศ z ขึ้นมาว่าเป็นทิศที่สามารถวัดค่าองค์ประกอบของโมเมนตัมเชิงมุมได้ และส่วนมากทิศนี้จะเป็นทิศของสนามแม่เหล็ก

เลขควอนตัม n, ℓ และ m_ℓ มีความหมายต่างกันคือ เลขควอนตัมหลัก (n) บอกค่าพลังงานของอะตอม เลขควอนตัมออร์บิทัล (ℓ) บอกค่าโมเมนตัมเชิงมุม และเลขควอนตัมแม่เหล็ก (m_ℓ) บอกค่าองค์ประกอบในทิศ z ของโมเมนตัมเชิงมุม

7.3 การเปลี่ยนสถานะ

เราได้กล่าวมาแล้วว่าสถานะพลังงานหนึ่ง ๆ ของอะตอมไฮโดรเจนมีพลังงานที่แน่นอน ในทางปฏิบัติเราไม่สามารถวัดแต่ละสถานะพลังงานเหล่านี้ สิ่งที่เราวัดคือผลต่างของระดับ

พลังงานในรูปของเส้นสเปกตรัม ซึ่งเกิดจากการที่อิเล็กตรอนเปลี่ยนสถานะ จากสถานะหนึ่ง ไปยังอีกสถานะหนึ่ง ในหัวข้อนี้จะศึกษาเกี่ยวกับการเปลี่ยนสถานะ

เริ่มแรกอะตอมที่อยู่ในสถานะที่มีค่า E , L^2 และ L_z มีค่าแน่นอน จะไม่สามารถเปลี่ยนสถานะไปเป็นสถานะอื่นได้ นอกจากจะมีอันตรกิริยากับสิ่งแวดล้อม เนื่องจากอะตอมประกอบด้วยอนุภาคที่มีประจุ ดังนั้นอันตรกิริยาจึงเป็นประเภทแม่เหล็กไฟฟ้าในการแผ่หรือการดูดกลืนรังสี อิเล็กตรอนในอะตอมไฮโดรเจนได้รับอิทธิพลจากสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็กของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า หรืออะตอมอาจเปลี่ยนสถานะพลังงานเมื่อเกิดการชนกับอนุภาคที่มีประจุอื่น ๆ เช่น อีออน เป็นต้น

เมื่ออะตอมมีอันตรกิริยากับสิ่งแวดล้อม จะมีพลังงานเนื่องจากอันตรกิริยา ซึ่งแทนด้วยเทอมที่เพิ่มขึ้นใหม่ในสมการชโรดิงเงอร์ เทอมนี้จะขึ้นกับเวลาเพราะอันตรกิริยาขึ้นกับเวลา สถานะของอะตอมจึงเป็นการรวมสถานะพลังงานต่างกัน ทั้งส่วนที่ขึ้นกับเวลาและไม่ขึ้นกับเวลา เขียนเป็นฟังก์ชันได้เป็น

$$\Psi = \sum_i a_i \Psi_i$$

เมื่อ Ψ_i เป็นสถานะที่มีพลังงาน E_i และสัมประสิทธิ์ a_i เป็นฟังก์ชันของเวลา สมมติว่าอะตอมอยู่ในสถานะ

$$\Psi_1 = \psi_1 e^{-iE_1 t/\hbar}$$

มีพลังงาน E_1 เปลี่ยนสถานะไปยังสถานะ

$$\Psi_2 = \psi_2 e^{-iE_2 t/\hbar}$$

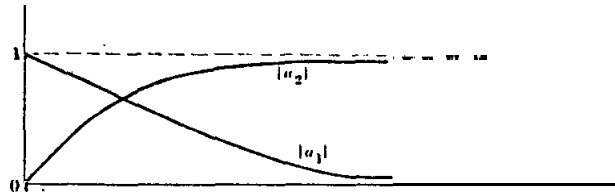
มีพลังงาน E_2 โดยแผ่โฟตอนพลังงาน $E_1 - E_2$ ที่มีความถี่

$$\nu = \frac{E_1 - E_2}{h}$$

ดังนั้นระหว่างการเปลี่ยนสถานะ อะตอม จะมีสถานะซึ่งเขียนเป็นฟังก์ชันได้เป็น

$$\Psi = a_1(t) \Psi_1 + a_2(t) \Psi_2$$

a_1 และ a_2 เป็นฟังก์ชันของเวลา ถ้าระบบเริ่มจากสถานะหนึ่งและไปสิ้นสุดที่อีกสถานะหนึ่ง การเปลี่ยนแปลงของสัมประสิทธิ์ a_1 และ a_2 อาจแสดงได้ดังรูป 7.6



รูป 7.6 แสดงการเปลี่ยนแปลงของสัมประสิทธิ์ a_1 และ a_2 กับเวลาในการรวมกันของ 2 พลังค์ชั้นคลื่นเมื่อมีการเปลี่ยนสถานะจาก ψ_1 ไปยัง ψ_2

ความหนาแน่นของโอกาส สำหรับสถานะผสมของสองสถานะที่มีพลังงานแตกต่างกัน คือ

$$\begin{aligned}
 |\Psi|^2 &= \Psi^* \Psi \\
 &= (a_1^* \psi_1^* e^{iE_1 t/\hbar} + a_2^* \psi_2^* e^{iE_2 t/\hbar}) (a_1 \psi_1 e^{-iE_1 t/\hbar} + a_2 \psi_2 e^{-iE_2 t/\hbar}) \\
 &= |a_1 \psi_1|^2 + |a_2 \psi_2|^2 + a_1^* a_2 \psi_1^* \psi_2 e^{i(E_1 - E_2)t/\hbar} + a_1 a_2^* \psi_1 \psi_2^* e^{-i(E_1 - E_2)t/\hbar} \quad (7.37)
 \end{aligned}$$

สมการข้างต้นแสดงว่าปริมาณ $|\Psi|^2$ ที่ตำแหน่งใด ๆ ขึ้นกับเวลา ถ้าการแปรค่าของสัมประสิทธิ์ a_1 และ a_2 ช้ามากเมื่อเทียบกับการแปรค่าของฟังก์ชันคลื่น ψ_1 และ ψ_2 ดังนั้นสองเทอมแรกในสมการ (7.37) จะแปรค่าช้าด้วย แต่สองเทอมสุดท้ายจะแปรค่าแบบไซน์ด้วยความถี่

$$\nu = \frac{E_1 - E_2}{h} \quad (7.38)$$

ซึ่งเท่ากับความถี่ของการแผ่รังสีออกมานั่นเอง การรวมกันของฟังก์ชันคลื่นสองฟังก์ชันที่มีพลังงานต่างกัน เป็นเหตุให้เกิดการออสซิลเลทของประจุในอะตอม ด้วยความถี่ตรงกับคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่แผ่ออกมา

ในการเปลี่ยนสถานะของอะตอม ช่วงเวลาของการเกิดการเปลี่ยนสถานะประมาณ 10^{-8} วินาที และความถี่ของรังสีที่แผ่ออกมาประมาณ 10^{15} เฮิรตซ์ จากการพิจารณารายละเอียดเกี่ยวกับอันตรกิริยาของอะตอมและคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า เราอาจคำนวณหาช่วงเวลาที่ใช้ในการเปลี่ยนสถานะ ซึ่งมีความสัมพันธ์อย่างใกล้ชิดกับความเข้มของเส้นสเปกตรัม เส้นสเปกตรัมที่มีความเข้มมากสอดคล้องกับเส้นที่มีอัตราการเปลี่ยนสถานะสูง การคำนวณความเข้มของเส้นสเปกตรัม เป็นความสำเร็จอย่างหนึ่งของกลศาสตร์ควอนตัมที่ทฤษฎีของบอร์ไม่สามารถคำนวณได้

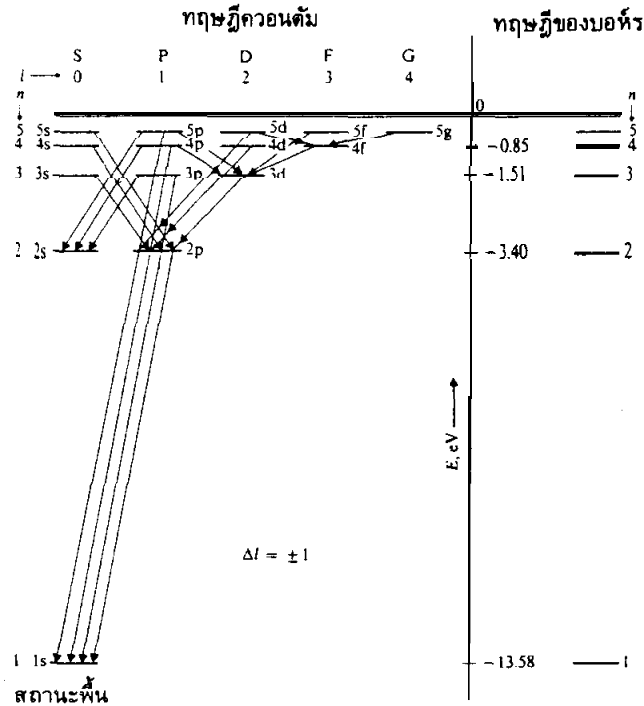
ลักษณะของการเปลี่ยนสถานะมีลักษณะคล้ายกับการสั่นของไดโพลไฟฟ้า (electric dipole) ซึ่งจะเกิดขึ้นเมื่อสถานะทั้งสองมีค่า l ต่างกันหนึ่ง และค่าของ m_l ต่างกันเท่ากับศูนย์หรือหนึ่ง การเปลี่ยนสถานะอื่น ๆ นอกจากนี้จะไม่เกิด ดังนั้นเราจะได้กฎการคัดเลือก (selection rule)

สำหรับการเปลี่ยนสถานะจากสถานะหนึ่งไปยังอีกสถานะหนึ่งดังนี้

$$\begin{aligned} AP &= \pm 1 \\ A m_l &= 0, \pm 1 \end{aligned}$$

(7.39)

การเปลี่ยนสถานะที่ไม่ตรงกับกฎการคัดเลือกนี้จะไม่เกิดขึ้น



รูป 7.7 แสดงไดอะแกรมระดับพลังงานของอะตอมไฮโดรเจน และการเปลี่ยนสถานะตามกฎการคัดเลือก $\Delta l = \pm 1$ เปรียบเทียบกับทฤษฎีของบอร์ด้วย

7.4 สปินของอิเล็กตรอนและแบบจำลองเวกเตอร์ของอะตอม

เมื่อนักวิทยาศาสตร์ได้ศึกษา สเปกตรัมของอะตอมอย่างละเอียดยิ่งขึ้น พบว่าเลขควอนตัม 3 ตัว n, l และ m_l นั้นไม่เพียงพอที่จะอธิบายการเปลี่ยนสถานะที่สังเกตเห็นได้ทั้งหมดจากการทดลอง การเปลี่ยนสถานะหลายกรณีที่เชื่อกันว่าเป็นซิงเกิลท (singlets) เช่นการเปลี่ยนสถานะจาก $2p$ ไปยัง $1s$ ดูรูป 7.7 แต่จากผลการทดลองพบว่าเป็นดับเบิลท (doublet) เมื่อสังเกตด้วยสเปกโตรสโคปที่มีกำลังขยายสูง กล่าวคือการเปลี่ยนสถานะบางสถานะแสดงโครงสร้างละเอียด (fine structure) นอกจากนี้ยังไม่สามารถอธิบายจำนวนของการเปลี่ยนสถานะที่สังเกตเห็นได้เมื่ออะตอมวางอยู่ในสนามแม่เหล็กภายนอกด้วย

ในปี ค.ศ. 1925 อุเลนเบค (Uhlenbeck) และกูดสมิท (Goudsmit) ได้ทำการทดลองซึ่งนำไปสู่การเสนอโมเมนต์เชิงมุมแบบใหม่แก่อิเล็กตรอน โดยเขาสันนิษฐานว่าอิเล็กตรอนมีโมเมนต์เชิงมุมในตัวเองที่เรียกว่าโมเมนต์เชิงมุมสปิน (spin angular momentum) แทนด้วย \vec{S} ซึ่งเกิดจากการที่อิเล็กตรอนหมุนรอบตัวเอง เพิ่มเติมจากโมเมนต์เชิงมุมออร์บิทัล \vec{L} ซึ่งเกิดจากการที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่รอบนิวเคลียส ลักษณะเช่นนี้คล้ายกับการเคลื่อนที่ของโลกที่มีการหมุนรอบตัวเองในขณะที่หมุนไปรอบ ๆ ดวงอาทิตย์ ในการอธิบายผลการทดลองที่สังเกตเห็นได้ พบว่าขนาดของโมเมนต์เชิงมุมสปิน คือ

$$\boxed{S = \sqrt{s(s+1)} \hbar} \quad (7.40)$$

เมื่อ s คือเลขควอนตัมสปิน มีค่าเท่ากับ $\frac{1}{2}$ ดังนั้น

$$S = \sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2} + 1\right)} \hbar = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar \quad (7.41)$$

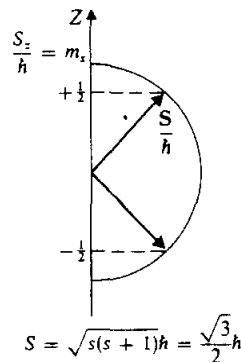
องค์ประกอบของโมเมนต์เชิงมุมสปินในแกน z คือ S_z มีได้ 2 ค่า คือ

$$\boxed{S_z = m_s \hbar} \quad (7.42)$$

$$m_s = +\frac{1}{2} \text{ หรือ } -\frac{1}{2} \quad (7.43)$$

m_s เรียกว่าเลขควอนตัมแม่เหล็กสปิน (spin magnetic quantum number) การทดลองที่พิสูจน์ว่าอิเล็กตรอนมีโมเมนต์เชิงมุมสปิน คือการทดลองของสเตอร์นและเกอลาซ (O. Stern and W. Gerlach) ซึ่งจะกล่าวรายละเอียดในบทที่ 8

เราอาจเปรียบเทียบได้ว่า โมเมนต์เชิงมุมสปิน \vec{S} เป็นเวกเตอร์มีขนาด $(\sqrt{3}/2) \hbar$ จัดตัวให้องค์ประกอบของโมเมนต์เชิงมุมสปินในแกน z เป็น $+\frac{1}{2} \hbar$ และ $-\frac{1}{2} \hbar$ เวกเตอร์นี้จัดตัวได้ 2 ลักษณะกับแกน z ดังรูป 7.8 หรืออาจกล่าวได้ว่าโมเมนต์เชิงมุมสปิน S ควอนไทซ์



รูป 7.8 การควอนไทซ์ของโมเมนต์เชิงมุมสปิน S

ตัวอย่าง จงคำนวณหาการจัดตัว 2 ลักษณะที่เป็นไปได้ของเวกเตอร์สปิน \vec{S} เมื่อเทียบกับทิศของสนามแม่เหล็ก

$$S = \sqrt{s(s+1)}\hbar \text{ เมื่อ } s = \frac{1}{2}$$

$$\text{และ } S_z = m_s\hbar \text{ เมื่อ } m_s = \pm\frac{1}{2}$$

$$\text{ดังนั้น } \cos \theta = \frac{S_z}{S} = \frac{m_s\hbar}{\sqrt{s(s+1)}\hbar} = \frac{m_s}{\sqrt{s(s+1)}}$$

$$\text{เมื่อ } m_s = \frac{1}{2}$$

$$\cos \theta_1 = \frac{1/2}{\sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)}} = \frac{1}{\sqrt{3}} = 0.577$$

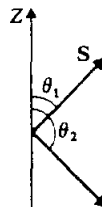
$$\text{หรือ } \theta_1 = 54^\circ 45'$$

$$\text{เมื่อ } m_s = -\frac{1}{2}$$

$$\cos \theta_2 = \frac{-1/2}{\sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)}} = -\frac{1}{\sqrt{3}} = -0.577$$

$$\text{หรือ } \theta_2 = 125^\circ 15'$$

การจัดตัว 2 ลักษณะแสดงดังรูปข้างล่าง



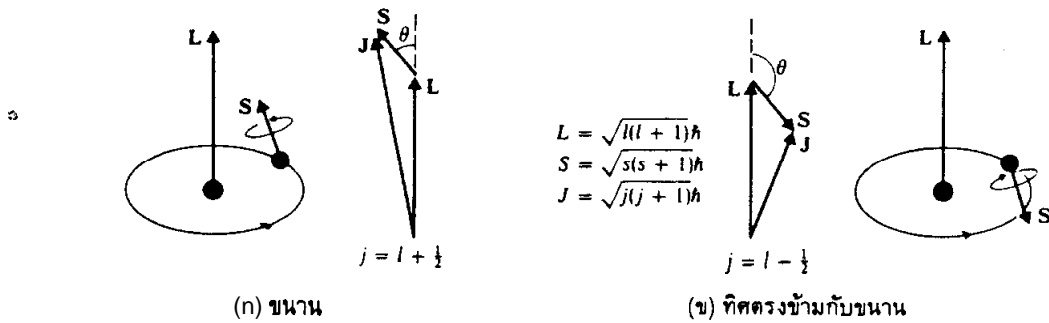
เมื่อเรากล่าวถึงโมเมนต์เชิงมุมของอะตอม เราหมายความว่าอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่รอบ ๆ นิวเคลียสในอะตอมมีโมเมนต์เชิงมุม 2 ชนิด คือโมเมนต์เชิงมุมออร์บิทัล \vec{L} และโมเมนต์เชิงมุมสปิน \vec{S} โมเมนต์เชิงมุมทั้งสองนี้จะให้โมเมนต์เชิงมุมรวม \vec{J} ซึ่งเป็นเวกเตอร์รวมของ \vec{L} และ \vec{S}

$$\boxed{\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}} \quad (7.44)$$

ขนาดของ \vec{J} คล้ายกับขนาดของ \vec{L} และ \vec{S} คือ

$$J = |\vec{J}| = \sqrt{j(j+1)}\hbar \quad (7.45)$$

เมื่อ j เรียกว่าเลขควอนตัมโมเมนตัมเชิงมุมรวม เนื่องจากทั้ง \vec{L} และ \vec{S} ควอนไทซ์ ดังนั้น J ต้องควอนไทซ์ด้วย กล่าวคือ j จะมีเฉพาะค่าที่แน่นอนบางค่าเท่านั้น เวกเตอร์ \vec{S} ที่รวมกับ \vec{L} อาจเป็นลักษณะขนานหรือทิศตรงข้าม ดังรูป 7.9 การรวม \vec{L} และ \vec{S} เป็นการคัปปลิง (coupling) เพื่อให้ได้ \vec{J}



รูป 7.9 แสดงการรวมของเวกเตอร์ \vec{L} และ \vec{S}

ถ้ารวมเลขควอนตัมด้วย จะได้ค่าของ j สองค่าดังนี้

$$j = l + \frac{1}{2}$$

$$j = l - \frac{1}{2} \quad (7.46)$$

เช่น $l = 1, j = \frac{3}{2}$ หรือ $\frac{1}{2}$ เมื่อ $l = 2, j = \frac{5}{2}$ หรือ $\frac{3}{2}$ เป็นต้น อย่างไรก็ตามสำหรับ $l = 0$ เราได้ $j = \frac{1}{2}$ เพียงค่าเดียว หมายความว่า ทุกสถานะของ l ที่เราสมมติว่าเป็นซิงเกิลแต่แท้จริงแล้วเป็นดับเบิล ยกเว้นสถานะ $l = 0$ (สถานะ s) ที่ยังคงเป็นซิงเกิล ตามสัญลักษณ์ของสเปกโตรสโคปิก เมื่อ $n = 1, l = 0, s = \frac{1}{2}, j = \frac{1}{2}$ สถานะนี้แทนได้ด้วย $1S_{1/2}$ กรณี $n = 2, l = 0, s = \frac{1}{2}, j = \frac{1}{2}$ แทนด้วย $2S_{1/2}$ และเมื่อ $n = 2, l = 1, s = \frac{1}{2}, j = \frac{1}{2}$ หรือ $\frac{3}{2}$ สถานะนี้แทนได้ด้วย $2P_{1/2}$ และ $2P_{3/2}$

เราสามารถคำนวณมุมระหว่างเวกเตอร์ L และ S ได้ เนื่องจาก L และ S ควอนไทซ์ θ จึงมีค่าที่แน่นอนไม่ใช่มีค่าเป็นช่วงแบบต่อเนื่อง ใช้กฎโคซายน์กับรูป 7.9 เราจะได้

$$J^2 = L^2 + S^2 + 2LS \cos \theta$$

แทนค่าขนาดของ J, L และ S ลงในสมการข้างต้น ได้

$$j(j+1) \hbar^2 = \ell(\ell+1) \hbar^2 + s(s+1) \hbar^2 + 2\sqrt{\ell(\ell+1)} \hbar \sqrt{s(s+1)} \hbar \cos \theta$$

ดังนั้น
$$\cos \theta = \frac{j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)}{2\sqrt{\ell(\ell+1)} \sqrt{s(s+1)}} \quad (7.47)$$

ตัวอย่างเช่น ถ้า $\ell = 1, s = \frac{1}{2}, j = \frac{3}{2}$ หรือ $\frac{1}{2}$ กรณี $j = \frac{3}{2}, \cos \theta = 1/\sqrt{6}$ หรือ $\theta \approx 66^\circ$ และกรณี $j = \frac{1}{2}, \cos \theta = -\frac{2}{\sqrt{6}}$ หรือ $\theta = 145^\circ$

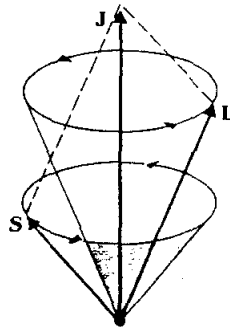
องค์ประกอบของ J ในแกน Z คือ

$$J_z = m_j \hbar \quad (7.48)$$

เมื่อ m_j เรียกว่าเลขควอนตัมแม่เหล็กรวม (total magnetic quantum number) มีค่าเป็น

$$m_j = -j, -(j+1), \dots, -1, 0, 1, \dots, (j-1), j \quad (7.49)$$

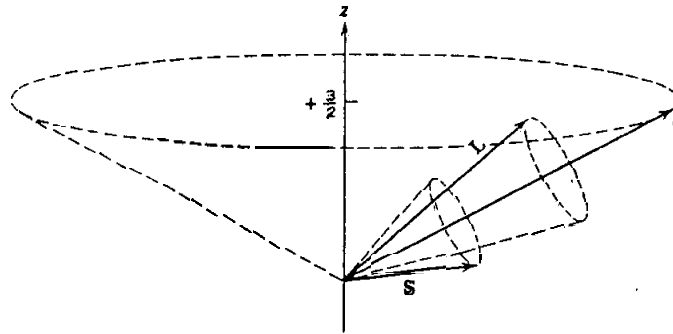
กล่าวคือ m_j สามารถมีค่าได้ $(2j+1)$ ค่า เช่น $j = \frac{1}{2}, m_j = -\frac{1}{2}$ และ $\frac{1}{2}$ สำหรับ $j = \frac{3}{2}, m_j$ มีค่าคือ $-\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{3}{2}$



รูป 7.10 การส่ายของเวกเตอร์โมเมนตัมเชิงมุม L และ S รอบเวกเตอร์โมเมนตัมเชิงมุมรวม J

โมเมนตัมเชิงมุม L และ S จะเกิดอันตรกิริยากัน (ซึ่งเราจะกล่าวในหัวข้อต่อไป) ทำให้เกิดแรงคู่ควบขึ้น ถ้าไม่มีสนามแม่เหล็กภายนอก ผลของแรงคู่ควบนี้ทำให้ L และ S ส่ายรอบ ๆ J ดังแสดงในรูป 7.10 อย่างไรก็ตามถ้ามีสนามแม่เหล็กภายนอก B จะทำให้ J ส่ายรอบ ๆ

ทิศของ \vec{B} (ซึ่งเราให้เป็นแกน Z) ขณะที่ \vec{L} และ \vec{S} ยังคงส่ายรอบ ๆ \vec{J} ดังแสดงในรูป 7.11



รูป 7.11 แสดงเวกเตอร์ \vec{L} และ \vec{S} ส่ายรอบ ๆ เวกเตอร์ \vec{J} และเวกเตอร์ \vec{J} ส่ายรอบ ๆ แกน Z

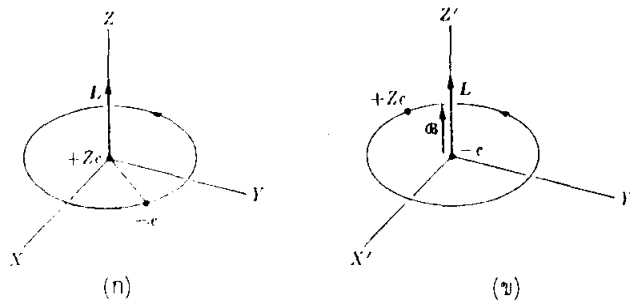
การปรากฏตัวของสปินของอิเล็กตรอน อาจจะเป็นการเสนอเข้ามาเพื่ออธิบายผลการทดลองเท่านั้น แต่ในสมการคลื่นของอิเล็กตรอนแบบสัมพัทธภาพของไดแรค (Dirac) สปินของอิเล็กตรอนเข้ามาโดยอัตโนมัติไม่ต้องเพิ่มเติมเข้าไปแบบสมการคลื่นชโรดิงเงอร์ ดังนั้นสปินของอิเล็กตรอนแม้จะเสนอเพิ่มเติมเข้ามาแต่ได้รับการสนับสนุนจากทฤษฎีของกลศาสตร์ควอนตัมสัมพัทธภาพ (relativistic quantum mechanics)

7.5 อันตรกิริยา สปิน-ออร์บิต และโครงสร้างละเอียดของอะตอมไฮโดรเจน

สถานะพื้นของอะตอมไฮโดรเจนคล่องจองกับ $n = 1, \ell = 0, s = \frac{1}{2}$ และ $j = \frac{1}{2}$ ตามสัญลักษณ์สเปกโตรสโคปิก สถานะนี้เขียนได้เป็น $1S_{1/2}$ สถานะกระตุ้นสถานะแรกมี 3 สถานะ คือ $2S_{1/2}, 2P_{3/2}$ และ $2P_{1/2}$ ระดับพลังงานสถานะกระตุ้นสถานะที่สอง ($n = 3$) มี 5 สถานะ ได้แก่ $3S_{1/2}, 3P_{3/2}, 3P_{1/2}, 3D_{5/2}$ และ $3D_{3/2}$ ถ้าไม่มีสปิน สถานะ $2S$ และ $2P$ ควรจะมีพลังงานเท่ากัน คือ $E = -E_1/2^2 = -13.6/4 = -3.4 \text{ eV}$ แต่เมื่อคิดสปินและพิจารณาการคัปปลิง ระหว่างโมเมนต์เชิงมุมสปินและโมเมนต์เชิงมุมออร์บิตัล จะทำให้ระดับพลังงาน $2P$ แยกออกเป็นสถานะ $2P_{3/2}$ และ $2P_{1/2}$ โดยที่มีพลังงานต่างจากระดับพลังงานที่ยังไม่แยกเล็กน้อย สถานะ S เช่น $1S, 2S, 3S, \dots$ เป็นสถานะซิงเกิลท แต่สถานะอื่น ๆ นอกจากนี้ เช่น $1P, 2P, 3P, \dots 2D, 3D, 4D, \dots 3F, 4F, 5F, \dots$ ควรเป็นสถานะดับเบิลท สถานะดับเบิลทเหล่านี้คือโครงสร้างละเอียดของอะตอมไฮโดรเจน

จำนวนของการแยกขึ้นกับจำนวนของอันตรกิริยาระหว่างโมเมนต์เชิงมุมสปิน \vec{S} และโมเมนต์เชิงมุมออร์บิตัล \vec{L} ซึ่งเรียกว่าผลของสปิน-ออร์บิต (spin-orbit effect) เราจะไม่แสดงวิธีการหาขนาดการเปลี่ยนแปลงพลังงานนี้อย่างละเอียด แต่จะกล่าวโดยย่อแล้วสรุปผลที่ได้

การคำนวณสามารถทำได้โดยวิธีของกลศาสตร์ควอนตัมและถ้าคิดผลของสัมพัทธภาพ (relativistic effect) แล้ว ปรากฏว่า จะได้ ระดับพลังงานของอะตอมไฮโดรเจนตรงกับการคำนวณของชอมเมอร์เฟลด์



รูป 7.12 จุดกำเนิดของอันตรกิริยาสปิน-ออร์บิต

พิจารณาอิเล็กตรอนซึ่งเคลื่อนที่ด้วยความเร็ว v ในวงกลมรัศมี r รอบ นิวเคลียสมวล M และประจุ Ze ดังรูป 7.1 (ก) เนื่องจากการเคลื่อนที่นี้เป็นการเคลื่อนที่สัมพัทธ์กันระหว่างอิเล็กตรอนและนิวเคลียส ดังนั้นเราอาจพิจารณาได้ว่าอิเล็กตรอนอยู่นิ่งในขณะที่นิวเคลียสเคลื่อนที่รอบอิเล็กตรอนเป็นวงกลมรัศมี r ดังรูป 7.12 (ข) เมื่อคิดว่านิวเคลียสเคลื่อนที่เป็นวงจะทำให้เกิดสนามแม่เหล็กที่ศูนย์กลางของวงนี้ ซึ่งเป็นตำแหน่งที่อิเล็กตรอนอยู่นิ่ง เพราะว่าอิเล็กตรอนมีโมเมนต์เชิงมุมสปินด้วยเหตุนี้อิเล็กตรอนจึงประพุดิตัวคล้ายกับไดโพลแม่เหล็กเล็ก ๆ วางอยู่ในสนามแม่เหล็ก (ที่เกิดขึ้นเนื่องจากนิวเคลียส) อันตรกิริยานี้ทำให้เกิดพลังงานศักย์ของการหันเห (orientation potential energy) แทนด้วยสัญลักษณ์ $\Delta E_{s,l}$ จากการคำนวณสรุปผลได้ว่า

$$\Delta E_{s,l} = a \frac{J^2 - L^2 - S^2}{2} = a \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (7.50)$$

เมื่อ a เป็นค่าที่ขึ้นกับ r (กล่าวคือ $a = \text{ค่าคงที่} / \langle r^3 \rangle$) และระดับพลังงานของอะตอมที่คล้ายไฮโดรเจนเมื่อคิดผลของสัมพัทธภาพ และ $l \neq 0$ คือ

$$E_n = -\frac{\mu K^2 Z^2 e^4}{2n^2 \hbar^2} \left[1 + \frac{Z^2 \alpha^2}{n} \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) \right] \quad (7.51)$$

μ เป็นมวลลด และ α เป็นค่าคงที่ของโครงสร้างละเอียด ซึ่งกำหนดโดย

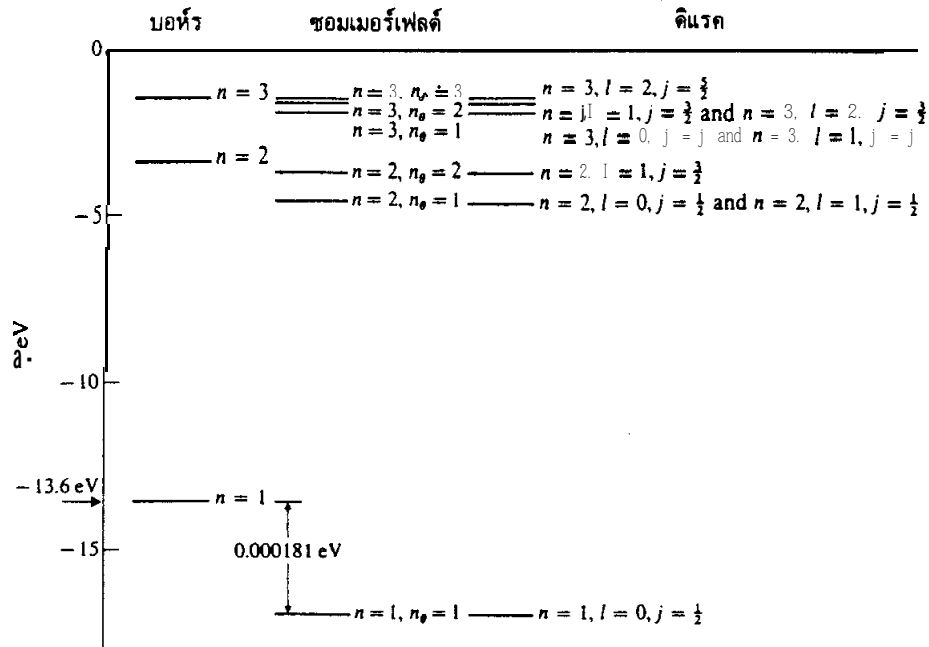
$$\alpha = Ke^2/\hbar c \approx 1/137$$

เมื่อเปรียบเทียบระดับพลังงานของอะตอมที่คล้ายไฮโดรเจนตามทฤษฎีของบอร์ คือ

$$E_n = -\frac{\mu K^2 Z^2 e^4}{2n^2 \hbar^2} \quad (7.52)$$

และตามแบบของบอร์-ซอมเมอร์เฟลด์ที่มีการแก้ไขด้วยทฤษฎีสัมพัทธภาพ คือ

$$E_n = -\frac{\mu K^2 Z^2 e^4}{2n^2 \hbar^2} \left[1 + \frac{Z^2 \alpha^2}{n} \left(\frac{1}{n_0} - \frac{3}{4n} \right) \right] \quad (7.53)$$



รูป 7.13 โดอะแกรมระดับพลังงานของอะตอมไฮโดรเจน ตามแบบของบอร์แบบของบอร์-ซอมเมอร์เฟลด์และแบบของกลศาสตร์ควอนตัม

รูป 7.13 แสดงการเปรียบเทียบระดับพลังงานของอะตอมไฮโดรเจนทั้ง 3 แบบ คือ แบบของบอร์ แบบของบอร์-ซอมเมอร์เฟลด์ และแบบของกลศาสตร์ควอนตัม ผลต่างระหว่างระดับ $2P_{3/2}$ และระดับ $2P_{1/2}$ คำนวณได้จากสมการ (7.51) จะได้ค่า $\approx 10^{-4} \text{ eV}$ การแยกของระดับพลังงานนี้และพลังงานอื่น ๆ คำนวณได้จากอันตรกิริยาสปิน-ออร์บิต ซึ่งผลที่ได้ตรงกับค่าที่วัดจากการทดลอง ตามทฤษฎีควอนตัม การเปลี่ยนสถานะระหว่างสถานะต่าง ๆ ต้องเป็นไปตามกฎการคัดเลือกดังนี้

ก) l ต้องเปลี่ยนไปหนึ่งหน่วย กล่าวคือ

$$l_i - l_f = \Delta l = \pm 1$$

ข) j ต้องเปลี่ยนไปศูนย์หรือหนึ่งหน่วย

$$j_i - j_j = 0, \pm 1$$

แต่ $j_i = 0$ ไปยัง $j_j = 0$ ไม่อนุญาต

ค) ไม่มีข้อบังคับเกี่ยวกับ n

สรุป

สมการคลื่นไฮโดรเจนของอะตอมไฮโดรเจน คือ

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E - V) \psi = 0$$

เมื่อ $V(r) = -Ke^2/r$ และ $\mu = mM/(m+M)$ จะได้ฟังก์ชันคลื่น คือ

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R_{n\ell}(r) \Theta_{\ell m_\ell}(\theta) \Phi_{m_\ell}(\phi)$$

พลังงานของสถานะต่าง ๆ คือ

$$E_n = \frac{-\mu Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2n^2 \hbar^2}$$

เลขควอนตัมหลัก n มีค่าได้ดังนี้

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

สำหรับ n ที่กำหนดให้ เลขควอนตัมออร์บิทัล ℓ มีค่าดังนี้

$$\ell = 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$$

สำหรับ ℓ ที่กำหนดให้ เลขควอนตัมแม่เหล็ก มีค่าดังนี้

$$m_\ell = -\ell, -(\ell-1), \dots, -1, 0, 1, \dots, (\ell-1), \ell$$

ขนาดของโมเมนตัมเชิงมุม คือ

$$L = \sqrt{\ell(\ell+1)} \hbar$$

องค์ประกอบของโมเมนตัมเชิงมุมในแกน Z คือ

$$L_z = m_\ell \hbar$$

สำหรับสัญลักษณ์สเปกโตรสโคปิก

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

สถานะอิเล็กตรอน = s, p, d, f, g,

สถานะอะตอม = S, P, D, F, G,

กฎการคัดเลือกสำหรับการเปลี่ยนสถานะ คือ

$$\Delta \ell = \pm 1$$

$$\Delta m_\ell = 0, \pm 1$$

อิเล็กตรอนมีโมเมนตัมเชิงมุมสปินในตัวเอง

$$S = \sqrt{s(s+1)} \hbar$$

เมื่อ $s = \frac{1}{2}$ เป็นเลขควอนตัมสปิน องค์ประกอบของ S ในแกน Z คือ

$$S_z = m_s \hbar \quad \text{เมื่อ } m_s = \pm \frac{1}{2}$$

เวกเตอร์โมเมนตัมเชิงมุมรวม J เป็นผลรวมของเวกเตอร์ L และ S

$$J = L + S \quad \text{และ } J = \sqrt{j(j+1)} \hbar$$

เมื่อ j เป็นเลขควอนตัมโมเมนตัมเชิงมุมรวม

อันตรกิริยาระหว่างสปิน-ออร์บิต ทำให้ระดับพลังงานเกิดการแยกเป็น 2 ระดับ สอดคล้องกับ $j + \frac{1}{2}$ และ $j - \frac{1}{2}$ โดยที่มีพลังงานต่างกันเล็กน้อย ซึ่งก็คือโครงสร้างละเอียดนั่นเอง

แบบฝึกหัดบทที่ 7

1. ฟังก์ชันคลื่นปกติของสถานะพื้น สำหรับอะตอมไฮโดรเจน คือ

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{2}{a_0} e^{-r/a_0}$$

จงแสดงว่าระยะทางเฉลี่ยของอิเล็กตรอนจากนิวเคลียสสำหรับสถานะพื้นของอะตอมไฮโดรเจน คือ

$$\langle r \rangle = \int \Psi^* r \Psi dv = \frac{3}{2} a_0$$

เมื่อ $dv = r^2 \sin \theta d\theta d\phi dr$ และ a_0 คือรัศมีวงโคจรวงแรกของบอร์

2. จงใช้ฟังก์ชันคลื่นปกติของสถานะพื้นที่กำหนดให้ในปัญหาข้อ 1 คำนวณหาค่าเฉลี่ยของ $1/r$
3. สถานะกระตุ้นสถานะหนึ่งของอะตอมไฮโดรเจนมีฟังก์ชันคลื่น

$$\Psi = Ar^2 e^{-r/3a_0}$$

ก) ใช้ L_{op}^2 และ $(L_z)_{op}$ หาเลขควอนตัม ℓ และ m_ℓ

ข) สถานะนี้มีพลังงานเท่าใด

4. ค่าเฉลี่ยสำหรับรัศมีของอะตอมที่คล้ายไฮโดรเจน ซึ่งหาจากกลศาสตร์ควอนตัม คือ

$$\langle r \rangle = \frac{n^2 a_0}{Z} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[1 - \frac{\ell(\ell+1)}{n^2} \right] \right\}$$

จงคำนวณ $\langle r \rangle$ สำหรับ $n = 1, 2, 3$ โดยที่ ℓ ต่าง ๆ กัน และเปรียบเทียบค่านี้กับรัศมีวงโคจรของบอร์เมื่อ $n = 1, 2, 3$ เช่นกัน

5. จงคำนวณหาค่ามุมระหว่างเวกเตอร์โมเมนตัมเชิงมุมรวมและเวกเตอร์โมเมนตัมเชิงมุมออร์บิทัล สำหรับสถานะต่อไปนี้ (ก) $^2D_{3/2}$ (ข) $^2D_{5/2}$ (ค) $^2F_{5/2}$ (ง) $^2F_{7/2}$

6. พลังงานสองระดับในอะตอมไฮเดียม คือ $3^2P_{3/2}$ และ $3^2P_{1/2}$ ห่างกัน 5.97 \AA จงคำนวณหาค่า a จาก $\Delta E_{S,L} = aS \cdot L$