

บทที่ 9

โครงสร้างและสเปกตรัมของโมเลกุล

วัตถุประสงค์

หลังจากศึกษาบทที่ 9 แล้ว นักศึกษาสามารถ

- 1) อธิบายการเกิดพันธะไอออนิก และพันธะโคเวเลนต์ได้
- 2) คำนวณหาระดับพลังงานเนื่องจากการเคลื่อนที่แบบหมุนของโมเลกุลอะตอมคู่ได้
- 3) คำนวณหาระดับพลังงานเนื่องจากการเคลื่อนที่แบบสั่นของโมเลกุลอะตอมคู่ได้
- 4) อธิบายความแตกต่างของระบบที่ใช้สถิติของแมกซ์เวลล์-โบลทซ์มานน์ สถิติของเฟอร์มิ-ดิแรค และสถิติของโบส-ไอน์สไตน์ ได้
- 5) อธิบายหลักการของเลเซอร์ได้
- 6) ทำแบบฝึกหัดได้อย่างน้อย 6 ข้อ

ในบทนี้จะศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างของโมเลกุลอะตอมคู่ เริ่มจากพันธะต่าง ๆ ของอะตอมในการก่อรูปเป็นโมเลกุล ศึกษาสเปกตรัมของโมเลกุลอะตอมคู่โดยจะพิจารณาจากระดับพลังงานที่เกิดจากการเคลื่อนที่แบบหมุน การเคลื่อนที่แบบสั่น และเนื่องจากการกระตุ้นอิเล็กตรอนในโมเลกุล ต่อจากนั้นจะกล่าวถึงสถิติของแมกซ์เวลล์-โบลทซ์มานน์ สถิติของเฟอร์มี-ดิแรค และสถิติของโบส-ไอน์สไตน์ และจะกล่าวถึงเลเซอร์พอสังเขย

9.1 โครงสร้างของโมเลกุล

เมื่ออะตอมสองอะตอมรวมกันเป็นโมเลกุลที่เสถียร เราเรียกว่าโมเลกุลอะตอมคู่ (diatomic molecule) และถ้าประกอบด้วยสามอะตอมเรียก โมเลกุลสามอะตอม (triatomic molecule) แต่ถ้าประกอบด้วยอะตอมที่มากกว่าสามอะตอมขึ้นไป เรียกว่าโมเลกุลหลายอะตอม (polyatomic molecule) ในบทนี้จะพิจารณาโมเลกุลที่ง่ายที่สุด คือ โมเลกุลอะตอมคู่ การก่อรูปเป็นโมเลกุลที่เสถียรนั้นอะตอมต้องยึดกันด้วยแรงดึงดูด ดังนั้นเมื่อนำอะตอมเหล่านี้เข้ามาใกล้กัน พลังงานรวมต้องมีค่าน้อยกว่าผลรวมของพลังงานของแต่ละอะตอมเมื่ออยู่แยกห่างกัน

แบบทั่ว ๆ ไปของพันธะที่อะตอมในโมเลกุลหรือในของแข็งใช้ยึดกัน มี 4 แบบ คือ พันธะไอออนิก (ionic bond) พันธะโควาเลนต์ (covalent bond) พันธะแวนเดอร์วาลส์ (van der waals bond) และพันธะโลหะ โมเลกุลส่วนใหญ่จะมีพันธะหลาย ๆ แบบรวมกัน ในที่นี้เราจะกล่าวถึงพันธะไอออนิก และพันธะโควาเลนต์ ซึ่งเป็นพันธะที่มักจะเกิดขึ้นเสมอ

9.1.1) พันธะไอออนิก ตัวอย่างของพันธะไอออนิก คือ พันธะใน NaCl, KCl และเกลืออื่น ๆ เราจะใช้ NaCl เป็นตัวอย่าง โมเลกุลของ NaCl จะก่อรูปขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนย้ายจากอะตอมโซเดียมไปยังอะตอมคลอรีนเป็นผลให้เกิดไอออน Na^+ และ Cl^- ไอออนทั้งสองจะดึงดูดกันด้วยแรงทางไฟฟ้าสถิตย์ เกิดโมเลกุล NaCl ที่เสถียรขึ้น

อะตอมโซเดียมประกอบด้วยอิเล็กตรอน 11 ตัว โครงรูปของอิเล็กตรอน คือ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ โซเดียมอยู่ในกลุ่มโลหะอัลคาไลน์ซึ่งเป็นหมู่แรกของตารางธาตุอิเล็กตรอนในชั้นย่อย 3s ของอะตอมโซเดียมยึดกับอะตอมอย่างอ่อนมากและสามารถทำให้หลุดจากอะตอมได้ง่ายเมื่อให้พลังงาน 5.1 eV



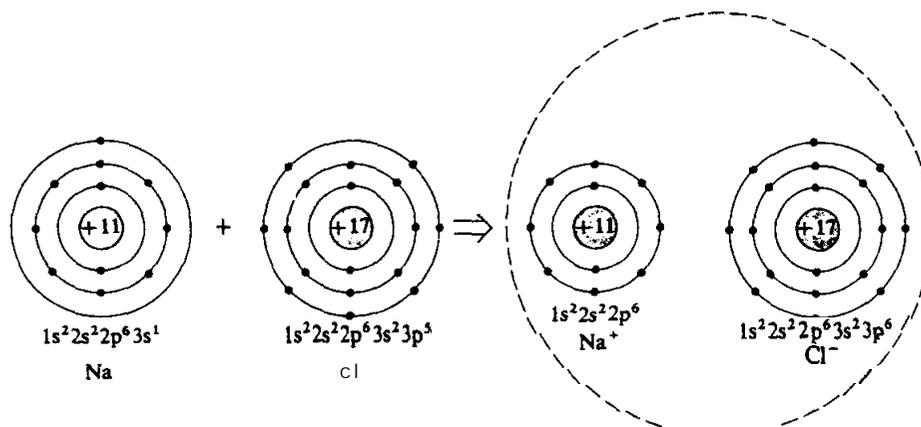
โซเดียม (และโลหะอัลคาไลน์) โดยทั่ว ๆ ไปเรียกว่าเป็น อิเล็กโตรโพสิทีฟ (electropositive) เนื่องจากธาตุเหล่านี้สูญเสียอิเล็กตรอนง่ายเพื่อให้อยู่ในรูปไอออนบวก ผลที่เกิดขึ้นนี้ทำให้การจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนเป็นชั้นปิด เช่นเดียวกับของกาซเฉื่อย

อะตอมคลอรีนประกอบด้วยอิเล็กตรอน 17 ตัว มีโครงรูปของอิเล็กตรอนเป็น $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ อยู่ในกลุ่มฮาโลเจนซึ่งเป็นหมู่ที่ 7 ของตารางธาตุ เมื่ออะตอมคลอรีนจับอิเล็กตรอนจะทำให้เกิดไอออน Cl^- พร้อมกับปล่อยพลังงาน 3.8 eV ออกมาเป็นผลให้การจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนเป็นชั้นปิด เช่นกัน



คลอรีน (และธาตุในกลุ่มฮาโลเจนอื่น ๆ) โดยทั่วไปเรียกว่าเป็นอิเล็กโตรเนกาติฟ (electronegative) และมีอิเล็กตรอนแอฟฟินิตี (electron affinity) 3.8 eV

ดังนั้นในการเกิดไอออน Na^+ และ Cl^- (เมื่อไอออนทั้งสองอยู่ห่างกัน) จากอะตอม Na และ Cl เราต้องเพิ่มพลังงาน 1.3 eV ให้แก่ระบบ กล่าวคือรวมสมการ (9.1) และ (9.2) จะได้

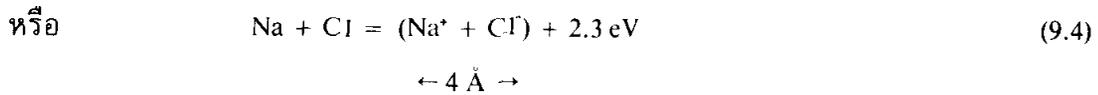
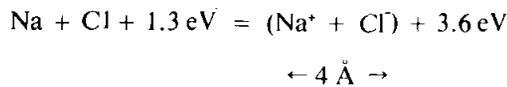


รูป 9.1 เมื่อนำอะตอม Na และ Cl เข้ามาใกล้กันจะเกิดรูปเป็นโมเลกุล NaCl ขึ้น

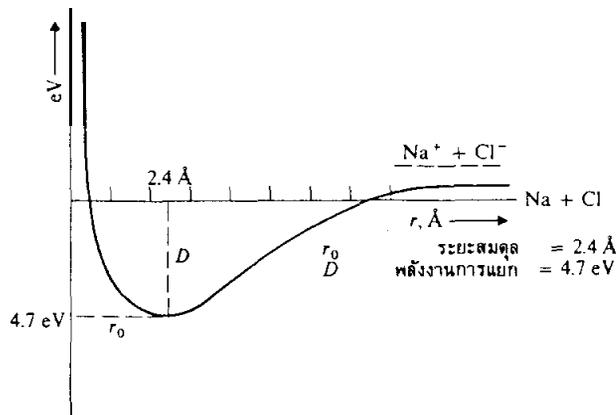
เมื่อนำ Na^+ และ Cl^- เข้ามาใกล้กันจะก่อรูปเป็นโมเลกุลขึ้น สมมติว่าไอออนทั้งสองนี้อยู่ห่างกันเป็นระยะ 4 Å พลังงานที่ระบบปล่อยออกมาเท่ากับพลังงานศักย์คูลอมบ์ระหว่าง $+e$ และ $-e$ ที่ห่างกันเป็นระยะ 4 Å

$$\begin{aligned} V &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \\ &= 9 \times 10^9 \frac{\text{นิวตัน-เมตร}^2}{(\text{คูลอมบ์})^2} \left[\frac{-(1.6 \times 10^{-19} \text{ คูลอมบ์})^2}{4 \times 10^{-10} \text{ เมตร}} \frac{1}{(1.6 \times 10^{-19} \text{ จูล/eV})} \right] \\ &= - 3.6 \text{ eV} \end{aligned}$$

หมายความว่าที่ระยะ 4 Å สมการ (9.3) จะอยู่ในรูป



ดังนั้นเมื่อไอออน Na^+ และ Cl^- อยู่ห่างกัน 4 Å จะปล่อยพลังงานออกมา 2.3 eV เพื่อก่อรูปเป็นโมเลกุล NaCl แต่เมื่อไอออนทั้งสองเข้ามาใกล้กันมาก ๆ จะเกิดแรงผลักร้อน แรงผลักร้อนนี้เกิดขึ้นตามหลักการกีดกันของเพาลี เป็นเหตุให้ไอออนทั้งสองเข้ามาใกล้กันได้ระยะหนึ่งเท่านั้นจึงไม่เกิดแรงผลักร้อน เพราะเมื่อไอออนทั้งสองเข้ามาใกล้กันมาก ๆ เมฆอิเล็กตรอน (electron clouds) ของไอออนทั้งสองจะเกิดการซ้อน (overlap) กัน หรืออาจกล่าวได้ว่าฟังก์ชันคลื่นของแก๊สอิเล็กตรอนเริ่มเกิดการซ้อนกัน ซึ่งขัดกับหลักการกีดกันของเพาลี

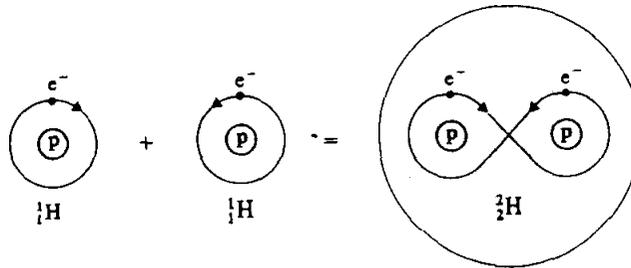


รูป 9.2 แสดงพลังงานศักย์ของ Na^+ และ Cl^- กับระยะทางระหว่างไอออนทั้งสอง

รูป 9.2 แสดงพลังงานศักย์กับระยะห่างระหว่างไอออนทั้งสอง ไอออนทั้งสองจะดึงดูดกันที่ระยะห่างกัน และผลักร้อนที่ระยะใกล้กันมาก ๆ จากรูปมีระยะสมดุล r_0 ที่พลังงานมีค่าน้อยที่สุด ซึ่งจะทำให้โมเลกุลเสถียรภาพมากที่สุด พลังงานที่น้อยที่สุดนี้เรียกว่าพลังงานการแยก (dissociation energy) ของโมเลกุล มีค่าเท่ากับพลังงานที่ใช้ในการแยกโมเลกุลซึ่งอยู่ในระดับพลังงานน้อยที่สุดออกเป็นองค์ประกอบต่าง ๆ จากรูป 9.2 โมเลกุล NaCl มีระยะสมดุล r_0 เท่ากับ 2.4 Å และพลังงานการแยกเท่ากับ 4.7 eV ส่วนของโมเลกุลที่ประกอบด้วยนิวเคลียสของ Na เป็นบวก ขณะที่ส่วนของโมเลกุลที่ประกอบด้วยนิวเคลียส Cl เป็นลบ ดังนั้นโมเลกุล

ไฮไดรเจน เป็นโมเลกุลโพลาร์ (polar molecule) มีไดโพลโมเมนต์ไฟฟ้า (electric dipole moment) ถาวร

9.1.2) พันธะโควาเลนต์ พันธะอีกแบบหนึ่งของโมเลกุลอะตอมคู่ เช่น H_2, N_2 เป็นต้น คือ พันธะโควาเลนต์ แรงดึงดูดระหว่างอะตอมทั้งสองในโมเลกุลอะตอมคู่เหล่านี้เกิดขึ้นจากการใช้อิเล็กตรอนร่วมกันของอะตอมทั้งสอง

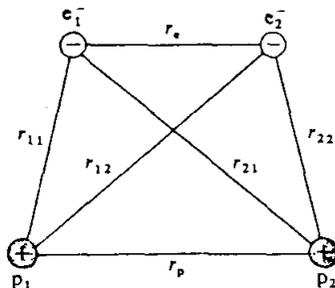


รูป 9.3 อะตอมไฮโดรเจนสองอะตอมเมื่อนำเข้ามาใกล้กันเพื่อก่อรูปเป็นโมเลกุลโปรตอนทั้งคู่จะใช้อิเล็กตรอนทั้งสองร่วมกัน

รูป 9.3 เป็นตัวอย่างของโมเลกุลไฮโดรเจน (H_2) เมื่ออะตอมไฮโดรเจน 2 ตัวเข้ามาใกล้กัน อะตอมทั้งสองจะใช้อิเล็กตรอน 2 ตัวร่วมกัน การอธิบายการเกิดพันธะในโมเลกุล เช่น H_2 ต้องใช้กลศาสตร์ควอนตัม กล่าวคือเราสามารถอธิบายพันธะแบบนี้ได้จากการหาคำตอบของสมการคลื่นชโรดิงเงอร์และใช้หลักการกีดกันของเพาลี

จากรูป 9.4 พลังงานศักย์ของโมเลกุล H_2 กำหนดโดย

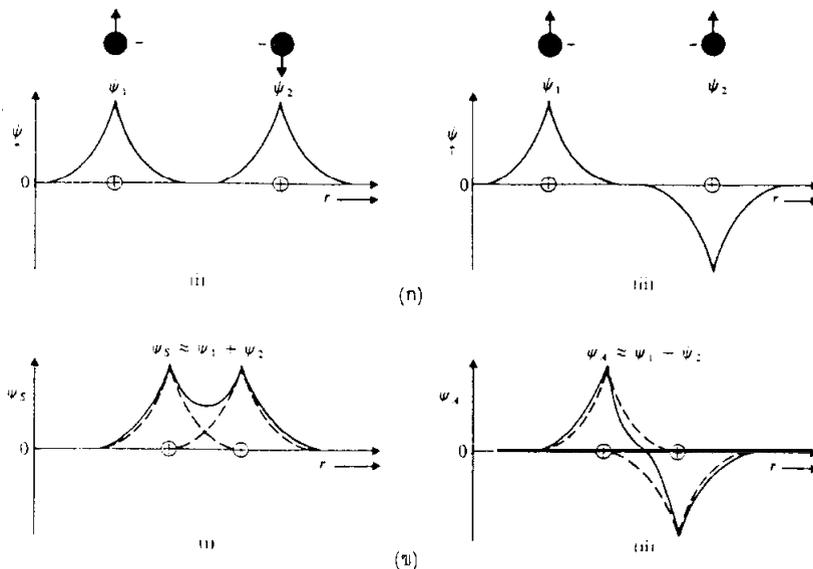
$$V_T = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{1}{r_{11}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{21}} - \frac{1}{r_{22}} + \frac{1}{r_e} + \frac{1}{r_p} \right) \quad (9.5)$$

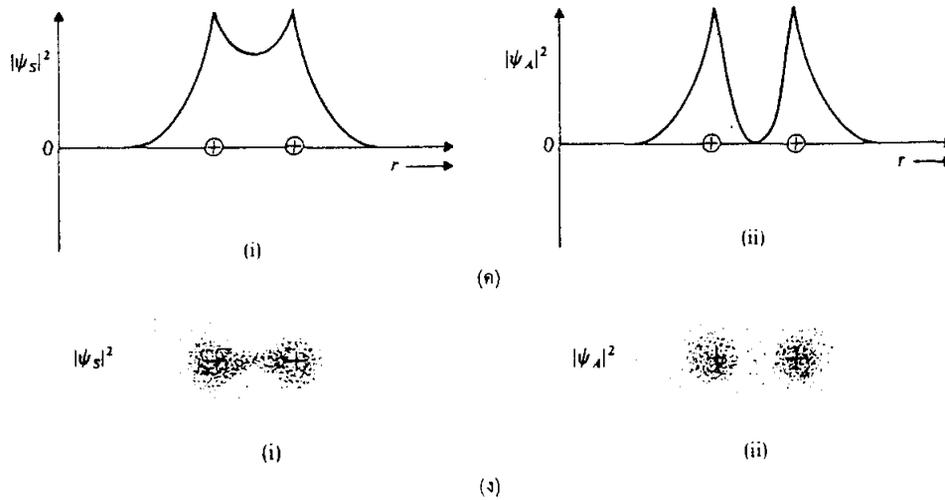


รูป 9.4 โครงรูปของอิเล็กตรอนและโปรตอนในโมเลกุล H_2 เพื่อคำนวณหาพลังงานศักย์คู่ลอมบ์

สองเทอมแรกของสมการ (9.5) คล้องจองกับอันตรกิริยาของโปรตอน p_1 กับอิเล็กตรอน 2 ตัว เทอมที่ 3 และ 4 เป็นอันตรกิริยาของโปรตอน p_2 กับอิเล็กตรอน 2 ตัว เทอมที่ 5 เป็นอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนทั้งสองและเทอมที่ 6 เป็นอันตรกิริยาระหว่างโปรตอนทั้งสอง ความจริงแล้วเราควรรหาคำตอบของสมการคลื่นชโรดิงเงอร์โดยใช้พลังงานศักย์ค่านี้แล้วจึงคำนวณหาพลังงานที่น้อยที่สุด ซึ่งคล้องจองกับระยะสมดุล รายละเอียดในการคำนวณจะไม่แสดงในที่นี้เนื่องจากใช้คณิตศาสตร์ที่ยุ่งยากมาก

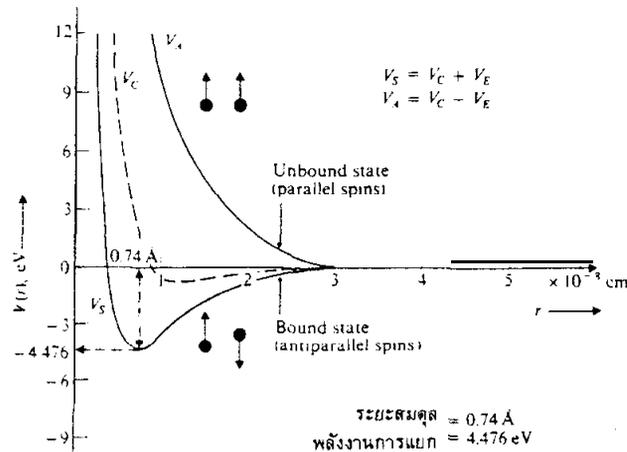
สมมติว่าอะตอมไฮโดรเจนทั้งสองอยู่ห่างกันเป็นระยะมากกว่า 1.06 \AA ซึ่งเป็นสองเท่าของรัศมีวงโคจรวงแรกของบอร์ ในกรณีนี้อิเล็กตรอนแต่ละตัวจะคล้องจองกับนิวเคลียสของอะตอมมันเอง ฟังก์ชันคลื่นของแต่ละอิเล็กตรอนคือ $e^{-r/a}$ ฟังก์ชันคลื่นเหล่านี้แสดงดังรูป 9.5 (ก) ถ้าเรานำอะตอมทั้งสองเข้ามาใกล้กันจนกระทั่งห่างกันน้อยกว่า 1.06 \AA ฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนทั้งสองเริ่มจะซ้อนกัน (ดูรูป 9.5 ข) เนื่องจากอิเล็กตรอนทั้งสองตัวนี้เหมือนกัน เราไม่สามารถบอกได้ว่าอิเล็กตรอนตัวใดคล้องจองกับนิวเคลียสที่กำหนดให้ อย่างไรก็ตามมี 2 วิธี ที่อะตอมไฮโดรเจนทั้งสองสามารถเข้ามาใกล้กันได้ (ดูรูป 9.5 ข (i) และ (ii)) ในรูป (i) สปินของอิเล็กตรอนทั้งสองมีทิศตรงข้ามกัน และ (ii) สปินของอิเล็กตรอนทั้งสองอยู่ในทิศเดียวกัน ฟังก์ชันคลื่นที่เกิดจากการรวม Ψ_1 และ Ψ_2 จะเป็นฟังก์ชันคลื่นสมมาตร เมื่อ $\Psi_s \approx \Psi_1 + \Psi_2$ และเป็นฟังก์ชันไม่สมมาตรเมื่อ $\Psi_A \approx \Psi_1 - \Psi_2$ รูป 9.5 (ค) แสดงการกระจายของ $|\Psi_s|^2$ และ $|\Psi_A|^2$ สำหรับสปินที่มีทิศตรงข้ามกัน โอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนระหว่างนิวเคลียสทั้งสองมีมากกว่าทางด้านข้างทั้งสองของนิวเคลียส ในกรณีที่สปินมีทิศเดียวกัน โอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนระหว่างนิวเคลียสทั้งสองน้อยมาก





รูป 9.5 ก. ฟังก์ชันคลื่น Ψ_1 และ Ψ_2 ของอิเล็กตรอน 2 ตัว เมื่ออะตอมทั้งสองอยู่ห่างกัน (i) สปินมีทิศตรงข้ามกัน (ii) สปินมีทิศเดียวกัน ข. การรวมเชิงเส้นของฟังก์ชันคลื่น Ψ_1 และ Ψ_2 ค. การกระจายความน่าจะเป็นของฟังก์ชันคลื่น Ψ_s และ Ψ_A ง. ความหนาแน่นของจุดในปริมาตรที่กำหนดให้เป็นสัดส่วนโดยตรงกับโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนในปริมาตรนั้น

ความหนาแน่นของจุดในรูป 9.5 ง (i) และ (ii) แสดงโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนเหล่านี้ด้วยถ้าความเข้มของจุดมาก แสดงว่าโอกาสที่จะพบมีค่ามากด้วย การซ้อนกันของฟังก์ชัน



รูป 9.6 แสดงพลังงานศักย์กับ r สำหรับอะตอมไฮโดรเจนทั้งสอง

คลื่นของอิเล็กตรอน 2 ตัว เป็นเหตุให้ฟังก์ชันคลื่นสมมาตร Ψ_s หรือฟังก์ชันคลื่นไม่สมมาตร Ψ_A ซึ่งเป็นสิ่งที่มีความสำคัญมาก จากกลศาสตร์ควอนตัมเมื่อนำอะตอมไฮโดรเจน 2 ตัว เข้ามาใกล้กัน พลังงานรวมของระบบเพิ่มขึ้นเมื่อสปินของอิเล็กตรอนมีทิศเดียวกันและลดลงเมื่อมีทิศตรงกันข้าม แต่อย่างไรก็ตามเมื่ออะตอมทั้งสองเข้าใกล้กันมากแรงผลักระหว่างนิวเคลียสทั้งสองจะมีค่ามากกว่า

รูป 9.6 แสดงกราฟของพลังงานศักย์ $V(r)$ กับ r ระยะระหว่างนิวเคลียสของทั้งสองกรณีถ้าสปินของอิเล็กตรอนมีทิศตรงข้ามกันจะมีพลังงานน้อยที่สุดและพันธะของระบบเป็นไปไม่ได้ ถ้าสปินของอิเล็กตรอนมีทิศเดียวกันพันธะของระบบเป็นไปไม่ได้ กรณีอะตอมไฮโดรเจน 2 ตัว ที่ก่อรูปเป็นโมเลกุลไฮโดรเจน สปินของอิเล็กตรอนทั้งสองมีทิศตรงกันข้ามโดยที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ -4.476eV และระยะสมดุล $r_0 = 0.74\text{\AA}$ แรงยึดเหนี่ยวอะตอมไฮโดรเจนทั้งสองในโมเลกุลเกิดจากพลังงานที่เรียกว่าพลังงานสับเปลี่ยน (exchange energy) สำหรับโมเลกุลโควาเลนต์ เช่น H_2 และ O_2 ไม่เหมือนกับโมเลกุลไอออนิก คือไม่มีไดโพลโมเมนต์ไฟฟ้าถาวร โมเลกุลที่ไม่สามารถก่อรูปได้ด้วยพันธะไอออนิก หรือพันธะโควาเลนต์ อาจจะก่อรูปได้ด้วยพันธะแวนเดอร์วาลส์ ซึ่งเป็นพันธะที่มีการยึดเหนี่ยวกันอ่อนมาก รายละเอียดจะกล่าวในบทต่อไป ตัวอย่างของพันธะแวนเดอร์วาลส์คือโมเลกุล H_2O

9.2 สเปกตรัมของโมเลกุลอะตอมคู่

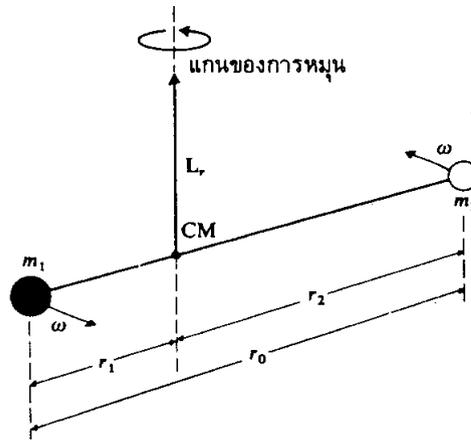
การศึกษาสเปกตรัมของโมเลกุลที่แผ่ออกมาหรือดูดกลืนเข้าไปจะทำให้ได้แนวความคิดเกี่ยวกับโครงสร้างและระดับพลังงานของโมเลกุลของสารนั้น กล่าวคือเป็นการศึกษาอันตรกิริยาของรังสีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (โฟตอน) กับโมเลกุล ระดับพลังงานของโมเลกุลซับซ้อนมากกว่าของอะตอม เพื่อความสะดวกจะแบ่งออกเป็น 3 กลุ่ม คือ

- 1) ระดับพลังงานที่เกิดจากการเคลื่อนที่แบบหมุน (rotational motion) ของโมเลกุล ระดับพลังงานนี้อยู่ในช่วง $\sim 10^{-4}\text{eV}$
- 2) ระดับพลังงานที่เกิดจากการเคลื่อนที่แบบสั่น (vibrational motion) ของอะตอมในโมเลกุลระดับพลังงานนี้อยู่ในช่วง $\sim 10^{-1}\text{eV}$
- 3) ระดับพลังงานเนื่องจากการกระตุ้นอิเล็กตรอนในโมเลกุล ระดับพลังงานนี้เช่นเดียวกับเนื่องจากการกระตุ้นอิเล็กตรอนของอะตอม มีค่าอยู่ในช่วง $\sim 1 - 10\text{eV}$

9.2.1) สเปกตรัมเนื่องจากการหมุนของโมเลกุลอะตอมคู่

รูป 9.7 แสดงการเคลื่อนที่แบบง่ายที่สุดของโมเลกุลอะตอมคู่ ซึ่งเป็นการหมุนรอบ

ศูนย์กลางมวล (CM) ให้มวล m_1 และ m_2 เป็นมวลของนิวเคลียสทั้งสองที่อยู่ห่างศูนย์กลางมวล เป็นระยะ r_1 และ r_2 ตามลำดับ และ r_0 เป็นระยะระหว่างนิวเคลียสทั้งสอง (ไม่คิดมวลของอิเล็กตรอนเนื่องจากมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับมวลของนิวเคลียส)



รูป 9.7 การเคลื่อนที่แบบหมุนของโมเลกุลอะตอมคู่รอบแกนที่ผ่านศูนย์กลางมวล

เมื่อใช้คำจำกัดความศูนย์กลางมวล จะได้

$$m_1 r_1 = m_2 r_2 \quad (9.6)$$

โมเมนต์ความเฉื่อย I ของโมเลกุลรอบแกนที่ผ่านศูนย์กลางมวลและตั้งฉากกับเส้นที่ลากต่อมวล m_1 และ m_2 คือ

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 \quad (9.7)$$

คูณสมการ (9.7) ด้วย $(m_1 + m_2)(m_1 + m_2)$ จะได้

$$\begin{aligned} I &= \frac{(m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2)(m_1 + m_2)}{(m_1 + m_2)} \\ &= \frac{m_1^2 r_1^2 + m_1 m_2 r_1^2 + m_1 m_2 r_2^2 + m_2^2 r_2^2}{(m_1 + m_2)} \end{aligned}$$

จากสมการ (9.6) $m_1 = m_2 r_2 / r_1$ และ $m_2 = m_1 r_1 / r_2$ ดังนั้น $m_1^2 = m_1 m_2 r_2 / r_1$ และ $m_2^2 = m_1 m_2 r_1 / r_2$

แทนค่า m_1^2 และ m_2^2 ลงในสมการข้างต้น จะได้

$$I = \frac{m_1 m_2 r_1 r_2 + m_1 m_2 r_1^2 + m_1 m_2 r_2^2 + m_1 m_2 r_1 r_2}{(m_1 + m_2)}$$

$$= \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)} (r_1^2 + 2r_1 r_2 + r_2^2)$$

$$= \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)} (r_1 + r_2)^2$$

หรือ $I = \mu r_0^2$ (9.8)

เมื่อ μ คือมวลลด $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ และ $r_0 = r_1 + r_2$ สมการ (9.8) หมายความว่า การหมุนของมวล m_1 และ m_2 สองมวล อาจแทนได้ด้วยมวลเดี่ยว μ ที่อยู่ห่างจากแกนหมุนเป็นระยะ r_0

ให้ ω เป็นความถี่ของการหมุน โมเมนตัมเชิงมุม L_r ของโมเลกุลกำหนดโดย

$$L_r = I\omega \quad (9.9)$$

เปรียบเทียบกับ การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนรอบนิวเคลียสในอะตอมไฮโดรเจนซึ่งได้โมเมนตัมเชิงมุม L เป็นค่าควอนไทซ์ คือ

$$L = \sqrt{\ell(\ell + 1)}\hbar \quad \text{เมื่อ } \ell = 0, 1, 2, 3, \dots$$

โมเมนตัมเชิงมุมของโมเลกุลมีค่าควอนไทซ์ด้วยเช่นกัน และอาจเขียนได้เป็น

$$L_r = \sqrt{K(K + 1)}\hbar \quad K = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (9.10)$$

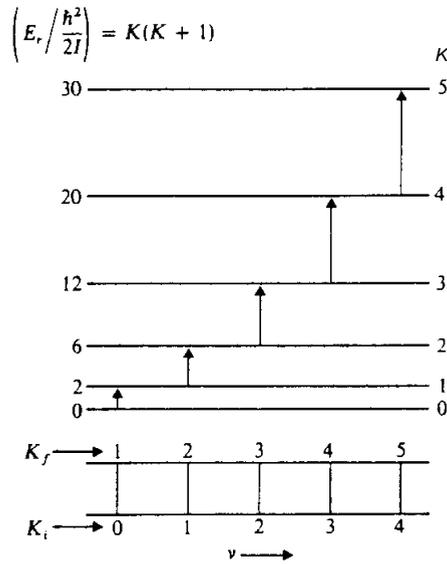
เมื่อ K คือเลขควอนตัมของการหมุน (rotational quantum number) พลังงานจลน์ของการหมุน E_r ของโมเลกุลอะตอมคู่ที่กำลังหมุน คือ

$$E_r = \frac{1}{2}I\omega^2 = \frac{I\omega^2}{2I} = \frac{L_r^2}{2I} \quad (9.11)$$

แทนค่า L_r จากสมการ (9.10) ลงในสมการข้างต้น จะได้

$$E_r = K(K + 1) \frac{\hbar^2}{2I} \quad (9.12)$$

ดังนั้นระดับพลังงานการหมุนที่เป็นไปได้ ของ $K = 0, 1, 2, 3, \dots$ คือ $E_r = 0, 2(\hbar^2/2I), 6(\hbar^2/2I), 12(\hbar^2/2I), \dots$ ตามลำดับ แสดงดังรูป 9.8



รูป 9.8 ระดับพลังงานการหมุนของโมเลกุลอะตอมคู่และสเปกตรัมการหมุนของการดูดกลืน

ในการทดลองวัดระดับพลังงานเหล่านี้ เราต้องสังเกตสเปกตรัมการดูดกลืนของโมเลกุลอะตอมคู่พิจารณาการเปลี่ยนสถานะของโมเลกุลอะตอมคู่เมื่ออยู่ในสถานะพลังงานการหมุน E_i (ที่มีค่าต่ำกว่า) หลังจากดูดกลืนโฟตอนพลังงาน $h\nu$ แล้วไปสู่สถานะพลังงานการหมุน E_f (ที่สูงกว่า) กล่าวคือ

$$h\nu = E_f - E_i = [K_f(K_f + 1) - K_i(K_i + 1)] \frac{\hbar^2}{2I} \quad (9.13)$$

การเปลี่ยนสถานะของโมเลกุลต้องเป็นไปตามกฎการคัดเลือกเช่นเดียวกับของอะตอม กฎของคัดเลือกของการเปลี่ยนสถานะการหมุนที่เกิดขึ้นได้นั้น ต้องเป็นไปตาม

$$\Delta K = \pm 1 \quad (9.14)$$

กล่าวคือการเปลี่ยนสถานะจะเกิดขึ้นได้ระหว่างระดับพลังงานที่อยู่ติดกันเท่านั้น $+1$ คล้องจองกับการดูดกลืน และ -1 คล้องจองกับการแผ่ออกมา จากสมการ (9.13) ถ้า $K_i = K$ ดังนั้น $K_f = K + 1$ สมการ (9.13) คือ

$$h\nu = 2(K + 1) \frac{\hbar^2}{2I}$$

หรือ $\boxed{\nu = (K + 1) \frac{\hbar}{2\pi I}}$ (9.15)

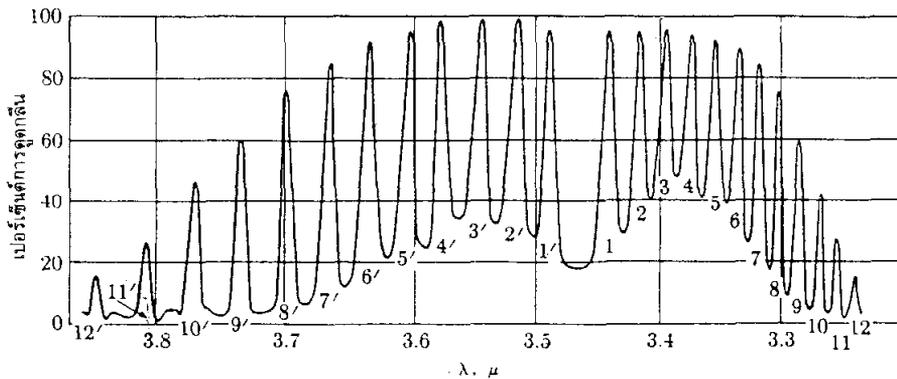
สำหรับ $K = 0, 1, 2, 3, \dots$ จะได้

$$\nu = \frac{h}{2\pi I} \frac{2h}{2\pi I} \frac{3h}{2\pi I} \frac{4h}{2\pi I} \dots \dots \dots \text{ตามลำดับ}$$

หมายความว่าเส้นสเปกตรัมที่เกิดจากการเคลื่อนที่แบบหมุนจะอยู่ห่างเท่า ๆ กัน ดูรูป 9.8 ระดับพลังงานของการหมุนมีค่าน้อย ($E_r \sim 10^{-4}$ eV) ความถี่ของเส้นเหล่านี้อยู่ในช่วงอินฟราเรดไกลและไมโครเวฟ ซึ่งสอดคล้องกับความยาวคลื่นในช่วง 10^{-3} ซม. ถึง 10 ซม.

สมมติว่าเริ่มต้นโมเลกุลทั้งหมดอยู่ในสถานะพื้น ตามกฎการคัดเลือกจะมีโมเลกุลในสถานะพื้นเท่านั้นที่ถูกกระตุ้นและเราคาดว่าจะได้เส้นสเปกตรัมเพียงเส้นเดียวที่คล้องจองกับการเปลี่ยนสถานะนี้ แต่ความจริงแล้วไม่เป็นเช่นนั้น เพราะที่อุณหภูมิห้องพลังงานความร้อนของโมเลกุลมีค่าประมาณ 4×10^{-2} eV ซึ่งมีค่ามากกว่าพลังงานการหมุน ($\cong 10^{-4}$ eV) ด้วยเหตุนี้จึงมีโมเลกุลถูกกระตุ้นไปอยู่ในสถานะกระตุ้นด้วยเช่นกัน ดังนั้นในสเปกตรัมการดูดกลืนเราจะพบโมเลกุลระดับพลังงานสูงกว่าสถานะพื้น ถูกกระตุ้นไปยังสถานะที่สูงกว่าด้วย

ข้อสังเกต อันตรกิริยาระหว่างรังสีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าตกกระทบและโมเลกุลเป็นไปได้เฉพาะกับโมเลกุลที่มีไดโพลโมเมนต์ไฟฟ้าถาวร เราสามารถสังเกตสเปกตรัมเนื่องจากการหมุนอย่างแท้จริงได้ สำหรับโมเลกุลที่มีพันธะแบบไอออนิก



รูป 9.9 แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนเนื่องจากการหมุนของโมเลกุลอะตอมคู่ของ HCl ในเฟสของกาซ

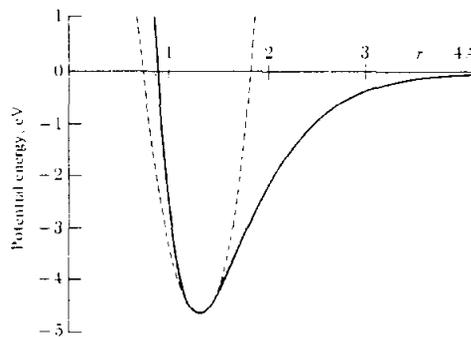
รูป 9.9 แสดงสเปกตรัมเนื่องจากการหมุนแต่เพียงอย่างเดียวของ HCl ที่อยู่ในสถานะกาซ จากการวัดความถี่ช่วงระหว่างเส้นการดูดกลืน เราใช้สมการ (9.15) จำนวนค่า I จากความสัมพันธ์ $I = \mu^2$ (ค่า μ หาได้ถ้ารู้มวลของอะตอม) สามารถคำนวณระยะสมดุหรือ

ความยาวของพันธะ (bond length) r_0 ได้ สำหรับโมเลกุล HCl ได้ค่า $r_0 = 1.3 \text{ \AA}$ และโมเลกุล CO ได้ค่า $r_0 = 1.1 \text{ \AA}$

9.2.2) สเปกตรัมเนื่องจากการสั่นของโมเลกุล

อะตอมสองอะตอมในโมเลกุลอะตอมคู่ไม่เพียงแต่มีการเคลื่อนที่แบบหมุนเท่านั้น แต่ยังมีการสั่นรอบตำแหน่งสมดุล r_0 ด้วย ระยะขจัดที่วัดจาก r_0 คือ $(r - r_0)$ รูป 9.10 แสดงพลังงานศักย์ $V(r)$ กับ r ถ้าเราพิจารณาระยะขจัดที่มีค่าน้อย ๆ กราฟของพลังงานศักย์อาจประมาณได้ว่าเป็นรูปพาราโบลา (เส้นประในรูป 9.10) พลังงานศักย์ที่เป็นพาราโบลานี้อาจเขียนสมการได้เป็น

$$V(r) = \frac{1}{2}k (r - r_0)^2 \quad (9.16)$$



รูป 9.10 กราฟพลังงานศักย์ $V(r)$ ระหว่างสองอะตอมของโมเลกุลอะตอมคู่ กับระยะห่าง r ระหว่างอะตอมทั้งสอง เส้นประเป็นการประมาณพลังงานศักย์นี้ว่าเป็นพาราโบลา

เมื่อ k คือค่าคงที่ เราอาจแทน $(r - r_0)$ ด้วย x จะได้สมการ (9.16) เป็น

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 \quad (9.17)$$

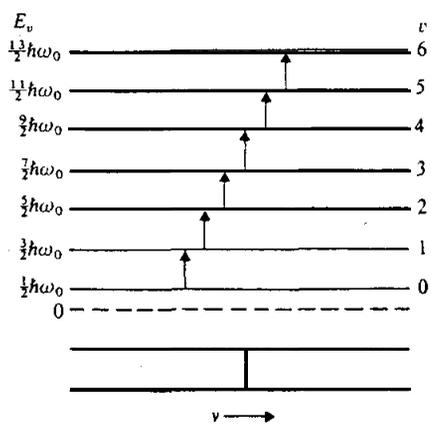
พลังงานศักย์ข้างต้นอยู่ในรูปพลังงานศักย์ของฮาร์โมนิกออสซิลเลเตอร์แบบง่าย ๆ การหา ระดับพลังงานการสั่น เราต้องหาคำตอบจากสมการชโรดิงเจอร์

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\psi(x) = E\psi(x) \quad (9.18)$$

คำตอบของสมการข้างต้นเราได้หาไว้แล้วในบทที่ 6 และได้ค่าพลังงานของออสซิลเลเตอร์ควอนไทซ์ พลังงานการสั่น E_v ของออสซิลเลเตอร์คือ

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0 ; v = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (9.19)$$

เมื่อ v คือเลขควอนตัมการสั่น (vibrational quantum number) ω_0 คือความถี่เชิงมุม $\omega_0 = 2\pi\nu_0 = \sqrt{k/\mu}$ สำหรับ $V = 0, 1, 2, 3, \dots$ คล้องจองกับระดับพลังงานการสั่น $\frac{1}{2}\hbar\omega_0, \frac{3}{2}\hbar\omega_0, \frac{5}{2}\hbar\omega_0, \frac{7}{2}\hbar\omega_0, \dots$ ดังรูป 9.11



รูป 9.11 ระดับพลังงานการสั่นของโมเลกุลอะตอมคู่ สเปกตรัมการดูดกลืนจะมีเพียงหนึ่งความถี่ของการสั่นเท่านั้น

การเปลี่ยนสถานะระหว่างระดับพลังงานเริ่มต้น E_i และระดับพลังงานสุดท้าย E_f จะให้โฟตอนพลังงาน

$$\begin{aligned} \hbar\nu &= E_f - E_i = (v_f + \frac{1}{2})\hbar\omega_0 - (v_i + \frac{1}{2})\hbar\omega_0 \\ &= (v_f - v_i)\hbar\omega_0 \end{aligned} \quad (9.20)$$

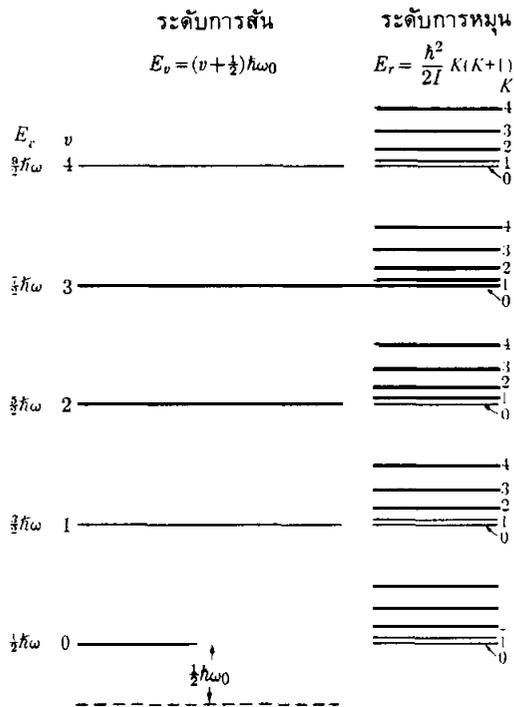
ตามกฎการคัดเลือก การเปลี่ยนสถานะเหล่านี้เกิดขึ้นเมื่อ

$$\Delta v = (v_f - v_i) = \pm 1 \quad (9.21)$$

ถ้า $\Delta v = +1$ คล้องจองกับการดูดกลืนพลังงาน และถ้า $\Delta v = -1$ คล้องจองกับการแผ่พลังงาน ดังนั้นสมการ (9.20) อยู่ในรูป

$$\hbar\nu = E_f - E_i = \hbar\omega_0 \quad (9.22)$$

กล่าวคือการเปลี่ยนสถานะทั้งหมดมีความถี่เดียว ดังรูป 9.11 การเปลี่ยนสถานะเนื่องจากการสั่น เช่นเดียวกับการเปลี่ยนสถานะเนื่องจากการหมุน คือเกิดขึ้นเฉพาะในโมเลกุลอะตอมคู่ที่มีไดโพลโมเมนต์ไฟฟ้าถาวร เช่น HCl แต่ไฮโมโพลาร์โมเลกุล เช่น N_2 และ H_2 จะไม่แสดงสเปกตรัมการสั่นที่แท้จริง



รูป 9.12 การกระตุ้นการสั่นของโมเลกุลอะตอมคู่ทำให้เกิดการกระตุ้นระดับพลังงานการหมุนจำนวนมากที่คล้องจองกับแต่ละระดับพลังงานการสั่น ดังนั้นทำให้เกิดโครงสร้างละเอียดของระดับพลังงานการสั่น

การเปลี่ยนสถานะเนื่องจากการสั่นในโมเลกุลอะตอมคู่สังเกตได้ในช่วงอินฟราเรดไกลๆ พลังงานของการเปลี่ยนสถานะเนื่องจากการสั่นมากกว่าพลังงานของการเปลี่ยนสถานะเนื่องจากการหมุนประมาณร้อยเท่า หมายความว่าเมื่อเรากระตุ้นระดับพลังงานการสั่นจะเป็นการกระตุ้นระดับพลังงานการหมุนด้วยเช่นกัน และมีระดับพลังงานการหมุนจำนวนมากที่คล้องจองกับแต่ละระดับพลังงานการสั่น แสดงดังรูป 9.12 พลังงานโมเลกุลรวม E_{vr} ของระดับพลังงานเหล่านี้ซึ่งเนื่องมาจากทั้งการสั่นและการหมุนของโมเลกุลคือ

$$E_{vr} = E_v + E_r = (v + \frac{1}{2})h\omega_0 + K(K + 1)\frac{h^2}{2I} \quad (9.23)$$

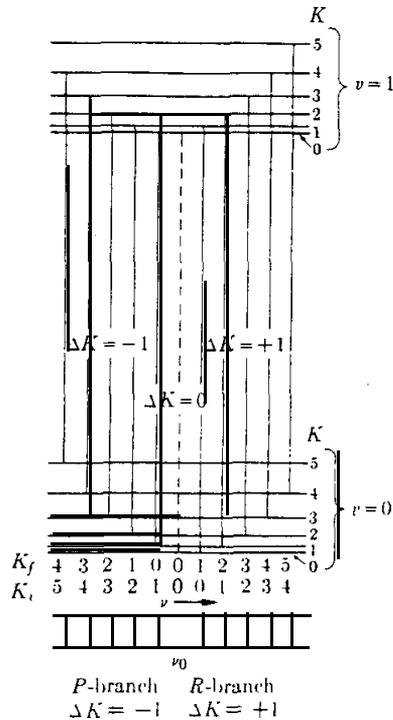
เมื่อ $h^2/2I \sim 10^{-4} \text{ eV}$ ขณะที่ $h\omega_0 \sim 10^{-1} \text{ eV}$ ด้วยเหตุนี้แต่ละระดับพลังงานการสั่นจะมีโครงสร้างละเอียด แสดงดังรูป 9.12 การเปลี่ยนสถานะระหว่างระดับพลังงานการสั่นเหล่านี้ทำให้เกิด

สเปกตรัมของการสั่นและการหมุนที่มีความถี่

$$\begin{aligned}
 h\nu &= (E_{v_f})_f - (E_{v_i})_i \\
 &= \left[\left(v_f + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_0 + K_f(K_f + 1) \frac{\hbar^2}{2I} - \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_0 - K_i(K_i + 1) \frac{\hbar^2}{2I} \right] \quad (9.24)
 \end{aligned}$$

จากกฎการคัดเลือก $\Delta K = \pm 1$ และ $\Delta v = \pm 1$ เราได้

$$\nu = \nu_0 + (K + 1) \frac{\hbar}{2\pi I} \quad (9.25)$$

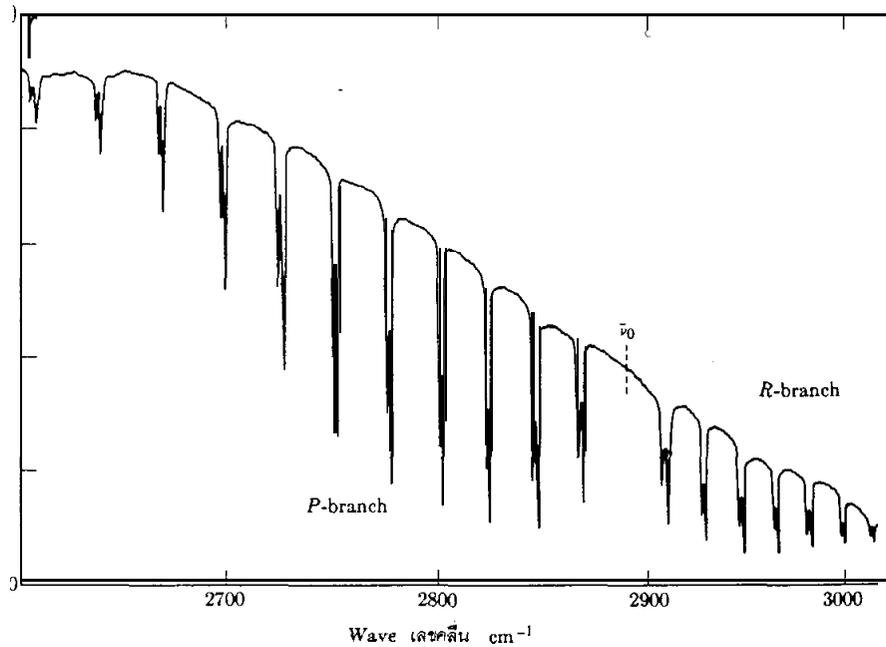


รูป 9.13 แสดงการเปลี่ยนสถานะการสั่นและการหมุนของโมเลกุลอะตอมคู่

รูป 9.13 แสดงสเปกตรัมของการสั่นและการหมุน ข้อสังเกตความถี่ที่สอดคล้องกับการเปลี่ยนสถานะต่าง ๆ จะอยู่ห่างเป็นระยะเท่า ๆ กัน (ระยะห่าง = $\hbar/2\pi I$) จากทั้งสองข้างของความถี่ศูนย์กลาง ν_0 เมื่อ $\Delta K = +1$ การเปลี่ยนสถานะจะอยู่ทางขวามือของ ν_0 (เรียกว่า R - branch) และถ้า $\Delta K = -1$ การเปลี่ยนสถานะจะอยู่ทางซ้ายมือของ ν_0 (เรียกว่า P-branch)

เส้นความถี่ศูนย์กลาง ν_0 ไม่สามารถสังเกตเห็นได้ เนื่องจากไม่สอดคล้องกับกฎการคัดเลือก (กล่าวคือ $\Delta K = 0$ ไม่อนุญาต)

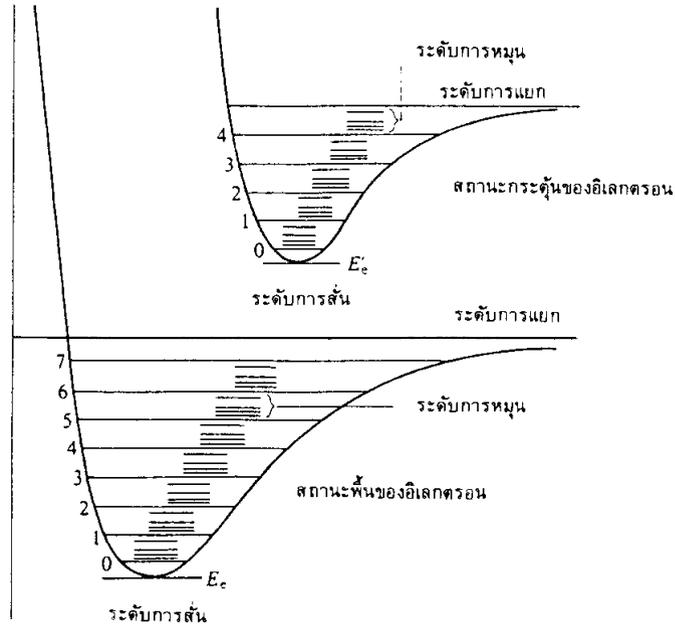
รูป 9.14 แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนของการสั่นและการหมุนของโมเลกุล HCl คลอรีนมี 2 ไอโซโทป คือเลขมวล 35 และ 37 จะให้ค่า ν_0 และ I สองค่าที่ต่างกันเล็กน้อย ดังนั้นแต่ละการเปลี่ยนสถานะมี 2 เส้นใกล้ ๆ กัน ซึ่งแสดงถึง 2 ไอโซโทป ^{35}Cl และ ^{37}Cl ใน $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ ตามลำดับ ดูรูป 9.14



รูป 9.14 สเปกตรัมการดูดกลืน การกระตุ้นและการหมุนของโมเลกุล HCl ในสถานะเป็นก๊าซ เส้นที่ลากลงมายาวเนื่องจากโมเลกุล $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ และที่สั้นกว่าเนื่องจากโมเลกุล $^1\text{H}^{37}\text{Cl}$

9.2.3) การเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอนในโมเลกุล

ถ้าพลังงานการกระตุ้นมีค่ามากคือจาก 1 – 10eV ลักษณะเช่นนี้ค่อนข้างยุ่งยาก เพราะไม่เพียงแต่สถานะอิเล็กตรอนจะถูกกระตุ้นเท่านั้นยังรวมถึงสถานะการสั่นและการหมุน ก็ถูกกระตุ้นด้วยเช่นกัน เมื่ออิเล็กตรอนอยู่ในสถานะกระตุ้น โครงรูปโมเลกุลจะเปลี่ยนไป เป็นเหตุให้พลังงานศักย์เปลี่ยนไปด้วย ดังนั้น ทั้งระดับการสั่น ระดับการหมุน โมเมนต์ความเฉื่อย และ ω_0 เปลี่ยน



รูป 9.15 แสดงไดอะแกรมระดับพลังงานการหมุนและการสั่นที่คล้องจองกับสถานะอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นสถานะแรกและสถานะที่สองของโมเลกุลอะตอมคู่

รูป 9.15 แสดงสถานะอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นสองสถานะที่แตกต่างกันของโมเลกุลอะตอมคู่ โดยแต่ละสถานะมีระดับการสั่นและการหมุน ความถี่ของการเปลี่ยนสถานะอิเล็กตรอนอยู่ในช่วงตามมองเห็นได้และอุลตราไวโอเล็ต

พลังงานของโมเลกุลอย่างประมาณเมื่อมันเกิดการเปลี่ยนสถานะอิเล็กตรอน คือ

$$E = E_e + E_v + E_r = E_e + \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_0 + K(K + 1) \frac{\hbar^2}{2I} \quad (9.26)$$

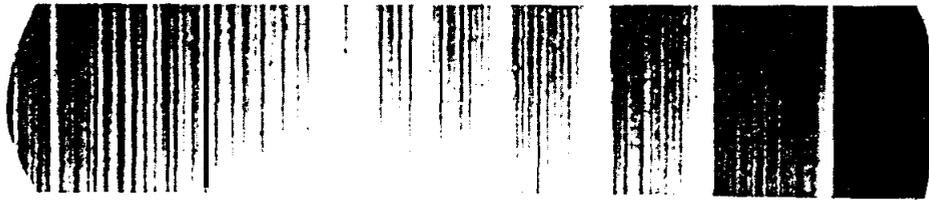
เมื่อ E_e เป็นพลังงานของอิเล็กตรอนที่พลังงานศักย์ต่ำสุด พลังงานที่เปลี่ยนซึ่งเกิดขึ้นระหว่างการเปลี่ยนสถานะอิเล็กตรอน คือ

$$\begin{aligned} \Delta E_e &= (E_e)_f - (E_e)_i \\ \Delta E_v &= (E_v)_f - (E_v)_i \\ \Delta E_r &= (E_r)_f - (E_r)_i \end{aligned} \quad (9.27)$$

หรืออาจเขียนความถี่ของการเปลี่ยนสถานะได้เป็น

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{\Delta E}{h} = \frac{\Delta E_c}{h} + \frac{\Delta E_v}{h} + \frac{\Delta E_r}{h} \\ &= \nu_c + \left[\left(\nu_r + \frac{1}{2} \right) \nu_{0r} - \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right) \nu_{0i} \right] \\ &\quad + \left[K_i (K_i + 1) \frac{\hbar}{2\pi I} - K_f (K_f + 1) \frac{\hbar}{2\pi I} \right] \end{aligned} \quad (9.28)$$

การเปลี่ยนสถานะดังกล่าวข้างต้นเป็นไปตามกฎการคัดเลือกคือ $\Delta K = 0, \pm 1$ แต่จาก 0 ไป 0 ไม้
อนุญาต ไม่มีข้อจำกัดเกี่ยวกับ ν แต่การเปลี่ยนสถานะเกิดขึ้นตามหลักของแฟรงก์-คอนดอน
(Franck-Condon principle) ซึ่งในที่นี้เราจะไม่กล่าวถึง การเปลี่ยนสถานะอิเล็กตรอนจะให้กลุ่ม
ของเส้นสเปกตรัมอยู่ใกล้ ๆ กัน สำหรับสถานะอิเล็กตรอนที่กำหนดให้มีระดับการสั่นจำนวนมาก
และแต่ละระดับการสั่น มีระดับการหมุนจำนวนมาก รูป 9.16 แสดงแถบสเปกตรัม (กลุ่ม
ของเส้นสเปกตรัมที่คล้อยจองกับความยาวคลื่นต่าง ๆ กัน) ในส่วนสเปกตรัมโมเลกุลของไซยา
โนเจน (CN)



รูป 9.16 ตัวอย่างของสเปกตรัมโมเลกุลอะตอมคู่ (การหมุน, การสั่น และอิเล็กตรอน) ส่วน
หนึ่งของสเปกตรัมโมเลกุลไซยาโนเจน

9.3 สถิติ 3 ชนิด

โดยทั่วไปแล้วเราไม่สนใจพฤติกรรมของอนุภาคแต่ละตัวในระบบ แต่ต้องการรู้
พฤติกรรมของอนุภาคทั้งระบบ กล่าวคือสนใจคุณสมบัติมหัพภาค (macroscopic property) มากกว่า
คุณสมบัติจุลภาค (microscopic property) เราใช้กลศาสตร์เชิงสถิติทำนายคุณสมบัติที่น่า
จะเป็นมากที่สุด (most probable behavior) ซึ่งโดยปกติแล้วจะสอดคล้องกับผลการทดลอง ปัญหา
ของกลศาสตร์เชิงสถิติที่จะกล่าวถึงมีดังนี้

สมมติว่าเราพิจารณาระบบที่ประกอบด้วยโมเลกุลจำนวนมาก N ตัว ตามทฤษฎีจลน์

ของกาซ ระบบนี้มีพลังงานจลน์เฉลี่ย \bar{E} และเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ T เพียงอย่างเดียวเท่านั้น ปัญหาของกลศาสตร์เชิงสถิติคือจะหาว่ามีการกระจายพลังงานรวม E ของระบบอย่างไรแก่ โมเลกุล N ตัว เหล่านี้โดยที่ $\bar{E} = E/N$ ฟังก์ชันการกระจายหรือเรียกให้ถูกต้องขึ้น คือ ฟังก์ชันการกระจายความน่าจะเป็น (probability distribution function) เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ ลักษณะของฟังก์ชันนี้ถูกกำหนดโดยชนิดของระบบ ระบบอาจประกอบด้วยโมเลกุล อิเล็กตรอน โปรตรอน นิวตรอน อะตอมหรือโฟตอน เป็นต้น ตามกลศาสตร์เชิงสถิติ ถ้าอนุภาคในระบบสามารถจำหน้าได้ เราอาจคำนวณข้อเท็จจริงเกี่ยวกับระบบโดยใช้สถิติยุคเก่า คือ ฟังก์ชันการกระจายของแมกซ์เวลล์-โบลทซ์มานน์ ถ้าอนุภาคเหล่านั้นไม่สามารถจำหน้าตาได้ เราใช้สถิติควอนตัมกับระบบ อย่างไรก็ตามถ้าอนุภาคไม่สามารถจำหน้าตาได้มีสปินเป็นเลขจำนวนคี่ จะใช้ฟังก์ชันการกระจายเฟอร์มิ-ดิแรค แต่ถ้าอนุภาคมีสปินเป็นเลขจำนวนเต็มใช้ฟังก์ชันการกระจายโบส-ไอน์สไตน์ พิจารณาสถิติทั้งสามชนิดอย่างย่อ ๆ

9.3.1) สถิติของแมกซ์เวลล์-โบลทซ์มานน์

สถิติของแมกซ์เวลล์-โบลทซ์มานน์ (หรือสถิติยุคเก่า) ใช้ประยุกต์กับระบบซึ่งประกอบด้วยอนุภาคที่จำหน้าตาได้และยังใช้ได้กับกรณีของอนุภาคที่อยู่ห่างกัน เช่น โมเลกุลในกาซ สถิติยุคเก่านี้ไม่คำนึงถึงสปินของอนุภาค

ให้เราพิจารณาระบบที่ประกอบด้วยโมเลกุลจำนวนมาก N โมเลกุลมีพลังงานรวม E โมเลกุลเหล่านี้กระจายอยู่ท่ามกลางสถานะ i สถานะในระบบ คือ E_1, E_2, \dots, E_i โดยที่โมเลกุลทั้งหมดจำหน้าตาได้ โมเลกุลตัวใดตัวหนึ่งในจำนวน N โมเลกุลที่เข้าไปบรรจุอยู่ในสถานะพลังงาน E_i จะมีทั้งหมด N วิธีที่แตกต่างกัน หลังจากสถานะแรกถูกบรรจุแล้วจะมีจำนวน $(N-1)$ วิธีที่โมเลกุลตัวใดตัวหนึ่งจะเข้าไปบรรจุในสถานะ E_2 ในทำนองเดียวกัน สถานะ E_3 จะมี $(N-2)$ วิธีที่แตกต่างกัน เป็นเช่นนี้ไปเรื่อย ๆ จนกระทั่งสถานะ E_i มีเพียงหนึ่งวิธีเท่านั้น ดังนั้นจำนวนวิธีทั้งหมดในการบรรจุสถานะพลังงาน i สถานะคือ

$$N(N-1)(N-2)\dots 3.2.1 = N! \quad (9.29)$$

ถ้าแต่ละสถานะมีโมเลกุลได้มากกว่าหนึ่งตัว ให้มี N_1 โมเลกุลในสถานะพลังงาน E_1 N_2 โมเลกุลในสถานะพลังงาน E_2 N_i โมเลกุลในสถานะพลังงาน E_i ดังนั้น

$$N_1 + N_2 + \dots + N_i = \sum N_i = N \quad (9.30)$$

และ
$$N_1 E_1 + N_2 E_2 + \dots + N_i E_i = \sum N_i E_i = E \quad (9.31)$$

จำนวนการจัดแจงที่เป็นไปได้ซึ่งได้จากการกระจายของโมเลกุลท่ามกลางสถานะพลังงานเหล่านี้ เรียกว่าความน่าจะเป็นอุณหพลศาสตร์ (thermodynamic probability) P กำหนดโดย

$$P = \frac{N!}{N_1!N_2!\dots N_i!} = \prod \frac{N!}{N_i!} \quad (9.32)$$

การจัดเรียงโมเลกุลระหว่าง N_i โมเลกุลของสถานะพลังงาน E_i เดียวกัน ไม่คิดว่าเป็นการจัดเรียงวิธีใหม่ค่าสูงสุดของ P จะให้การกระจายความน่าจะเป็นมากที่สุด และอาจหาได้จากการให้อนุพันธ์ของ P เท่ากับศูนย์ รายละเอียดในการคำนวณจะไม่กล่าวถึง แต่ผลสุดท้ายจะได้จำนวนอนุภาคเฉลี่ย $N(E_i)$ ในสถานะพลังงาน E_i ตามสถิติของแมกซ์เวลล์-โบลทซ์มานน์เป็น (เมื่อละทิ้ง i)

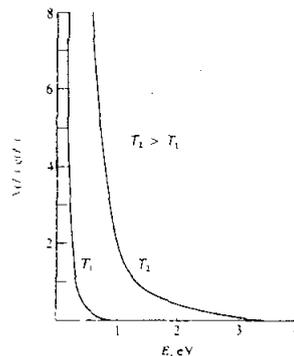
$$N(E) = Ae^{-E/kT} \quad (9.33)$$

เมื่อ A เป็นค่าคงที่ T เป็นอุณหภูมิสัมบูรณ์ซึ่งอนุภาคในระบบอยู่ในสภาวะสมดุล และ k เป็นค่าคงที่ของโบลทซ์-มานน์ ส่วนมากแล้วในระบบมีสถานะมากกว่าหนึ่งสถานะที่มีพลังงานค่าเดียวกัน นั่นคือระดับพลังงานเป็นดีเจนเนอเรต ในกรณีนี้สมการ (9.33) อาจเขียนอยู่ในรูปทั่ว ๆ ไปได้เป็น

$$N(E) = g(E)Ae^{-E/kT}$$

$g(E)$ เป็นตัวประกอบน้ำหนักทางสถิติ (statistical weight factor) เมื่อเราพิจารณาระบบที่มีพลังงานเป็นค่า ๆ และ $g(E)$ เป็นความหนาแน่นของสถานะ (density of states) ถ้าเราพิจารณาระบบที่มีพลังงานต่อเนื่อง สำหรับสถานะพลังงานไม่ต่อเนื่อง

$$g(E) = (2 \times \text{เลขควอนตัมของสถานะ} + 1)$$



รูป 9.17 กราฟของฟังก์ชันการกระจาย $N(E)/g(E)$ กับ E ตามสถิติของแมกซ์เวลล์-โบลทซ์มานน์ สำหรับระบบที่มีอุณหภูมิต่างกัน 2 ค่า

รูป 9.17 แสดงกราฟของ $N(E)/g(E)$ กับ E ที่อุณหภูมิต่างกัน 2 ค่า ตามสมการ (9.34) ข้อสังเกตกราฟนี้ทำนายพฤติกรรมเฉลี่ยของโมเลกุลและค่านี้ไม่เหมือนกับพฤติกรรมเฉลี่ยที่ใช้ในกลศาสตร์ควอนตัม

สถิติของแมกซ์เวลล์-โบลทซ์มานน์ใช้กับก๊าซในอุดมคติและสามารถคำนวณหาความร้อนจำเพาะของโมเลกุลอะตอมคู่ได้

ตัวอย่าง พิจารณาระบบที่ประกอบด้วยระดับพลังงาน E_1, E_2 และ E_3 ซึ่งมีระยะห่างระหว่างระดับพลังงานทั้งสามเท่ากัน โดยมีดีเจนเนอเรซี $g_1 = 1, g_2 = 2$ และ $g_3 = 2$ ที่อุณหภูมิตั้ง kT เท่ากับผลต่างระหว่างระดับพลังงานที่ 1 และที่ 2 (หรือที่ 2 กับที่ 3) ถ้ามีอนุภาคที่จำหน้าตาได้จำนวน 100,000 ตัวในระบบ จงคำนวณหาจำนวนอนุภาคในแต่ละระดับพลังงาน

วิธีทำ จากสมการ $N(E) = g(E) A e^{-E/kT}$

ต้องการค่าคงที่ A จากสมการข้างต้นก่อน ซึ่งหาได้จาก

$$\begin{aligned} N &= \sum_i N_i(E_i) \\ &= N_1(E_1) + N_2(E_2) + N_3(E_3) \\ &= A \left[g_1(E_1)e^{-E_1/kT} + g_2(E_2)e^{-E_2/kT} + g_3(E_3)e^{-E_3/kT} \right] \end{aligned}$$

$$A = \frac{N}{g_1(E_1)e^{-E_1/kT} + g_2(E_2)e^{-E_2/kT} + g_3(E_3)e^{-E_3/kT}}$$

เมื่อ $N = 100,000$ $g_1 = 1, g_2 = 2$ และ $g_3 = 2$ เราเลือกให้ $E_1 = 0$ (อาจเป็นค่าใด ๆ ก็ได้) ดังนั้น $E_2 = kT$ และ $E_3 = 2kT$ แทนค่าลงในสมการข้างต้น จะได้

$$\begin{aligned} A &= \frac{100,000}{1.e^0 + 2.e^{-1} + 2.e^{-2}} \\ &= \frac{100,000}{1.000000 + 0.735759 + 0.270671} \\ &= \frac{100,000}{2.00643} \\ &= 49839.765 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น } N_1(E_1) &= (1)(49839.765)(e^0) \\ &= 49,840 \end{aligned}$$

$$N_2(E_2) = (2)(49839.765)(e^{-1})$$

$$= 36,670$$

$$N_3(E_3) = (2)(49839.765)e^{-2} = 13,490$$

$$\text{ข้อสังเกต } N_1 + N_2 + N_3 = 49,840 + 36,670 + 13,490 = 100,000$$

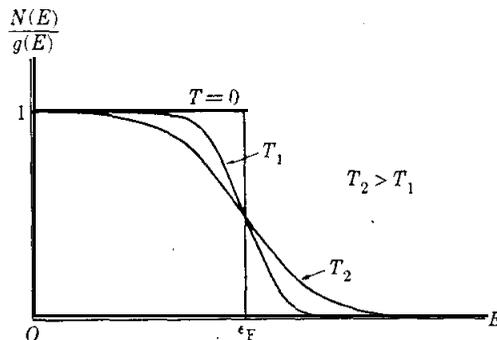
9.3.2) สถิติของเฟอร์มิ-ดิแรค

สถิติของเฟอร์มิ-ดิแรคใช้ประยุกต์กับระบบที่ประกอบด้วยอนุภาคเหมือนกันมีสปิน $\frac{1}{2}$ (หรือสปินเลขจำนวนครึ่ง) และจำหน้าตาไม่ได้ อนุภาคเหล่านี้ต้องเป็นไปตามหลักการกีดกันของเพาลี เราเรียกอนุภาคดังกล่าวว่าเฟอร์มิออน (fermion) เช่นอิเล็กตรอนในโลหะ และระบบของนิวตรอนหรือโปรตอน

ในสถิติของแมกซ์เวลล์-โบลทซ์มานน์ เราสมมติว่าไม่มีข้อจำกัดเกี่ยวกับจำนวนอนุภาคที่จะอยู่ในสถานะพลังงานต่าง ๆ แต่สำหรับอนุภาคเฟอร์มิออนไม่เป็นเช่นนั้นเพราะต้องเป็นไปตามหลักการกีดกันของเพาลี หมายความว่าอนุภาคเพียงหนึ่งตัวเท่านั้นที่อยู่ในแต่ละสถานะ ดังนั้นจำนวนอนุภาคทั้งหมดต้องน้อยกว่าหรือเท่ากับจำนวนสถานะที่มีอยู่ เมื่อพิจารณาเช่นนี้กับอนุภาคเฟอร์มิออน ทำให้เราได้รับการกระจายซึ่งเรียกว่ากฎการกระจายของเฟอร์มิ-ดิแรค ดังนี้

$$N(E) = \frac{g(E)}{e^{(E-E_F)/kT} + 1} \quad (9.35)$$

เมื่อ $N(E)$ คือจำนวนอนุภาคในสถานะพลังงาน E , $g(E)$ คือตัวประกอบนำหน้าทางสถิติ และ E_F คือพลังงานเฟอร์มิ



รูป 9.18 กราฟแสดงฟังก์ชันการกระจาย $N(E)/g(E)$ กับ E ตามสถิติของเฟอร์มิ-ดิแรค สำหรับระบบที่มีอุณหภูมิต่างกัน 2 ค่า

จากสมการ (9.35) สำหรับอนุกรมที่มีค่ามาก ๆ เทอมเอกซ์โปเนนเชียลเป็นบวกมากเมื่อ E มากกว่า E_F เพียงเล็กน้อย ดังนั้นส่วนจะมีค่ามากทำให้ $N(E)$ เข้าใกล้ศูนย์ เมื่อ E น้อยกว่า E_F เพียงเล็กน้อยเทอมเอกซ์โปเนนเชียลเป็นลบมากและ $N(E)$ เข้าใกล้หนึ่ง นั่นคือที่อนุกรมต่ำฟังก์ชัน $N(E)$ มีลักษณะใกล้เคียงมุมของสี่เหลี่ยม และสำหรับอนุกรมสูงฟังก์ชัน $N(E)$ มีค่าลดลงอย่างรวดเร็วน้อยกว่า จากค่าใกล้หนึ่งไปยังค่าใกล้ศูนย์ รูปร่างโดยทั่วไปของฟังก์ชัน $N(E)$ แสดงดังรูป 9.18

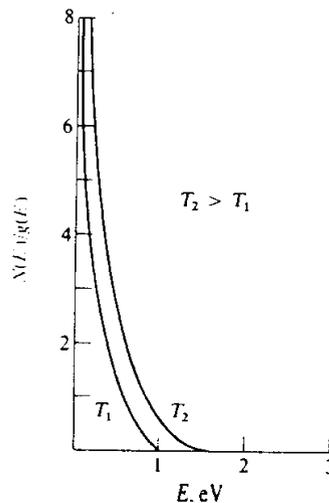
9.3.3 สถิติของโบส-ไอน์สไตน์

สถิติของ โบส-ไอน์สไตน์ ใช้ประยุกต์กับระบบที่ประกอบด้วยอนุภาคเหมือนกัน มีสปินศูนย์หรือเลขจำนวนเต็มและจำหน้าตาไม่ได้ จึงไม่สามารถใช้หลักการกีดกันของเพาลี อนุภาคเหล่านี้เรียกว่าโบซอน (boson) เช่น ระบบที่ประกอบด้วยโฟตอนหรือโฟนอน กฎการกระจายของโบส-ไอน์สไตน์ คือ

$$N(E) = \frac{g(E)}{e^{\alpha} e^{E/kT} - 1} \quad (9.36)$$

ตัวอย่างที่ใช้กฎนี้ คือระบบที่ประกอบด้วยโฟตอน ซึ่งกรณีนี้ $\alpha = 0$ และ $E = h\nu$ ดังนั้นสมการข้างต้นจะเหลือเพียง

$$N(E) = \frac{g(E)}{e^{E/kT} - 1} \quad (9.37)$$

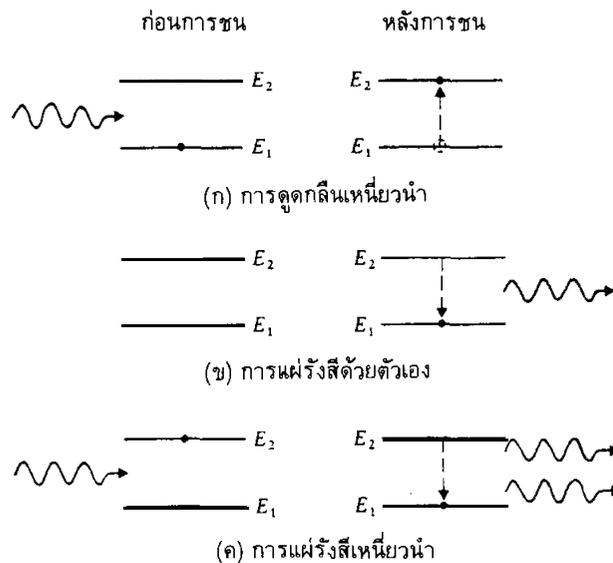


รูป 9.19 กราฟแสดงฟังก์ชันการกระจาย $N(E)/g(E)$ กับ E ตามสถิติของโบส-ไอน์สไตน์สำหรับระบบที่มีอนุกรมต่างกัน 2 ค่า

รูป 9.19 แสดงกราฟของ $N(E)/g(E)$ กับ E ข้อสังเกตสำหรับ $E \gg kT$ เทอมเอกซ์โปเนนเชียลในสมการ (9.37) มีค่ามากและละทิ้งเทอม -1 ได้ สมการ (9.37) จะมีรูปคล้ายกับสมการ (9.34) นั่นคือสถิติของโบส-ไอน์สไตน์ ลดลงไปสู่สถิติของแมกซ์เวลล์-โบลทซ์มานน์ ในทางตรงข้ามสำหรับพลังงานต่ำ $E \ll kT$ เทอมเอกซ์โปเนนเชียลมีค่าน้อย ไม่สามารถละทิ้งเทอม -1 ทำให้สถิติของโบส-ไอน์สไตน์ มีค่ามากกว่าสถิติของแมกซ์เวลล์-โบลทซ์มานน์

9.4 เลเซอร์

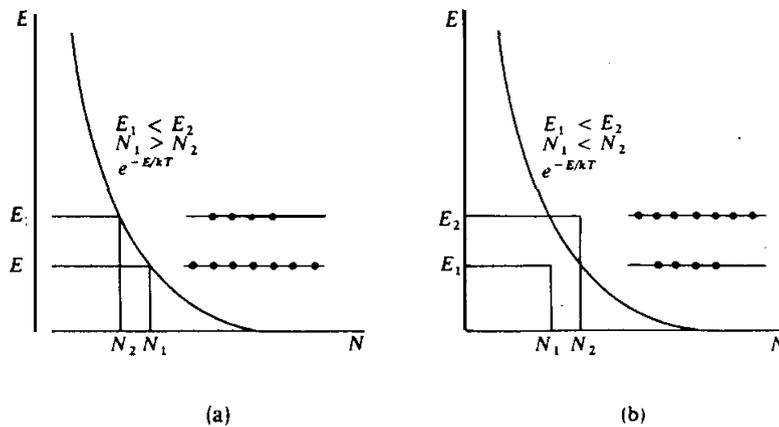
เลเซอร์เป็นสิ่งประดิษฐ์ที่ให้ลำแสงออกมามีความเข้มสูงมาก มีสีเดียว (monochromatic) และเป็นลำคลื่นอาพันธ์ (coherent beam) ชื่อเลเซอร์ (laser) ย่อมาจาก Light Amplification by the Stimulated Emission of Radiation สิ่งประดิษฐ์ที่อาศัยหลักการคล้าย ๆ กัน อีกชนิดหนึ่งคือ เมเซอร์ (maser) มาจาก Microwave Amplification by the Stimulated Emission by Radiation เมเซอร์ถูกพัฒนาขึ้นมาในปี ค.ศ. 1954 แต่เลเซอร์ได้รับการพัฒนาขึ้นมาในปี ค.ศ. 1958 ปัจจุบันนี้มีเลเซอร์ชนิดต่าง ๆ เช่น เลเซอร์สถานะของแข็ง (solid state lasers) และเลเซอร์สถานะก๊าซ (gaseous - state lasers) ที่ให้แสงออกมามีความถี่ต่าง ๆ กัน ในตอนต่อไปนี้จะพิจารณาหลักการเบื้องต้นของเลเซอร์



รูป 9.20 อันตรกิริยาของโฟตอนกับอะตอมในสถานะพลังงาน E_1 และ E_2

- (ก) การดูดกลืนเหนี่ยวนำ (ข) การแผ่รังสีด้วยตัวเอง
- (ค) การแผ่รังสีเหนี่ยวนำ

ค่าของโฟตอนตกกระทบทำอันตรกิริยากับอิเล็กตรอนในสถานะพื้นหรือในสถานะกระตุ้นได้หลายวิธี แต่มีอยู่ 3 วิธีที่น่าสนใจ แสดงดังรูป 9.20 สมมติว่าค่าของโฟตอนพลังงาน $h\nu = E_2 - E_1$ ตกกระทบกับสารตัวอย่าง ซึ่งมีอะตอมบางตัวอยู่ในสถานะพื้นพลังงาน E_1 และบางตัวอยู่ในสถานะกระตุ้นพลังงาน E_2 ถ้าโฟตอนทำอันตรกิริยากับอะตอมในสถานะพื้น E_1 อะตอมจะดูดกลืนโฟตอนและถูกกระตุ้นไปอยู่สถานะพลังงาน E_2 แสดงดังรูป 9.20 (ก) ขบวนการนี้เรียกว่าการดูดกลืนเหนี่ยวนำหรือกระตุ้น (induced or stimulated absorption) อะตอมที่อยู่ในสถานะกระตุ้น E_2 จะกลับสู่สถานะพลังงาน E_1 ได้ 2 วิธีที่แตกต่างกัน คือ การแผ่รังสีด้วยตัวเอง (spontaneous emission) แสดงดังรูป 9.20 (ข) กับการแผ่รังสีเหนี่ยวนำหรือกระตุ้น (induced or stimulated emission) แสดงดังรูป 9.20 (ค) ในขบวนการแผ่รังสีด้วยตัวเอง รังสีจะแผ่ออกมาทุกทิศทางและมีพลังงาน $h\nu = E_2 - E_1$ สำหรับการแผ่รังสีเหนี่ยวนำนั้นโฟตอนพลังงาน $h\nu = E_2 - E_1$ จะเหนี่ยวนำอะตอมในสถานะ E_2 ให้แผ่รังสีออกมาในทิศทางของโฟตอนตกกระทบ ซึ่งเป็นผลให้เกิดลำแสงอาพันธ์ ที่มีทิศทางเดียว ดังแสดงในรูป 9.20 (ค) ข้อสังเกต ทุก ๆ โฟตอนตกกระทบหนึ่งโฟตอน เราจะได้โฟตอนออกมา 2 โฟตอน นั่นคือเป็นการขยายแสง จากแนวความคิดนี้เอง เราสามารถจะสร้างสิ่งประดิษฐ์ให้มีการแผ่รังสีเหนี่ยวนำมากกว่าการแผ่รังสีด้วยตัวเอง ผลที่เกิดขึ้นจะได้ลำแสงอาพันธ์ที่มีทิศทางเดียว



รูป 9.21 (ก) การกระจายปกติของโบลทซ์มานน์ $E_1 < E_2, N_1 > N_2$

(ข) เมื่อเกิดการสลับทางของประชากร $E_1 < E_2, N_1 < N_2$

ตามสถิติของโบลทซ์มานน์ ถ้าสารตัวอย่างประกอบด้วยอะตอมจำนวนมาก N_0 ที่อุณหภูมิ T ในสภาวะสมดุลความร้อน จำนวนของอะตอมในสถานะพลังงาน E_1 และ E_2 คือ

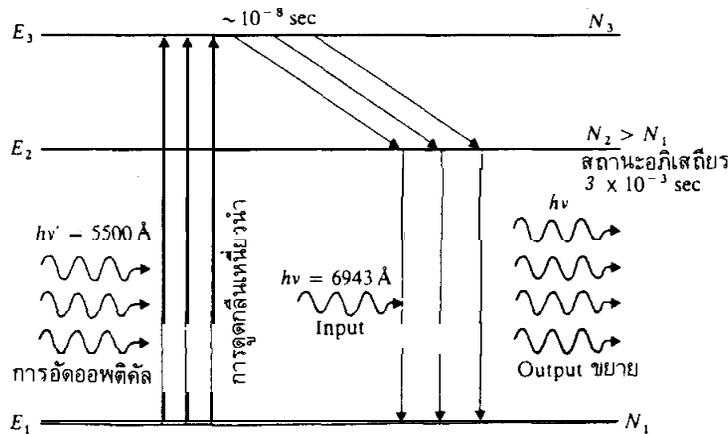
$$N_1 = N_0 e^{-E_1/kT}$$

$$\text{และ } N_2 = N_0 e^{-E_2/kT}$$

เมื่อ k คือค่าคงที่ของโบลท์ซมานน์ สำหรับแหล่งกำเนิดแสงธรรมดาซึ่ง $T \sim 10^3 \text{K}$ $E_1 < E_2$ และ $N_1 > N_2$ แสดงดังรูป 9.21 (ก) ดังนั้นในกรณีนี้โอกาสของการแผ่รังสีเหนี่ยวนำจะน้อยกว่าโอกาสของการแผ่รังสีด้วยตัวเอง คลื่นที่แผ่ออกมาจากการแผ่รังสีด้วยตัวเองจะมีลักษณะไม่อาพันธ์ (incoherent) หลักเกณฑ์เบื้องต้นของเลเซอร์คือต้องให้เกิดการแผ่รังสีเหนี่ยวนำเพื่อให้คลื่นที่แผ่ออกมามีทิศเดียวกับรังสีตกกระทบ กล่าวคืออยู่ในเฟสเดียวกัน เป็นผลให้คลื่นที่ได้มีความเข้มสูงมากเมื่อเทียบกับแหล่งกำเนิดแสงธรรมดา ลักษณะเช่นนี้จะเป็นไปได้เมื่อระบบของอะตอมเกิดการสลับทางของประชากร (population inversion) หมายความว่ามีความหนาแน่นของอะตอมที่อยู่ในสถานะพลังงานสูงกว่า (E_2) มากกว่าจำนวนอะตอมที่อยู่ในสถานะพลังงานต่ำกว่า (E_1) นั่นคือ

$$E_1 < E_2 \text{ แต่ } N_1 < N_2$$

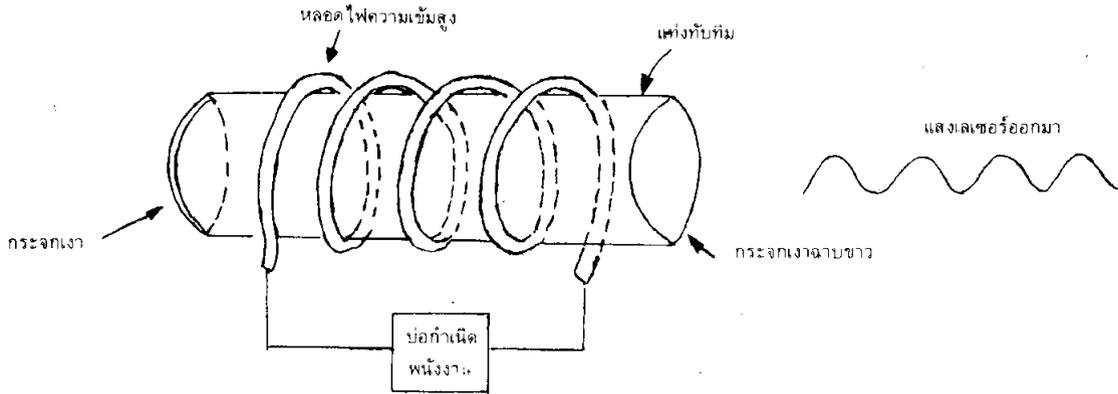
ดังแสดงในรูป 9.21 (ข)



รูป 9.22 แสดงการทำงานของเลเซอร์ที่บีทิม

พิจารณาสสารที่อะตอมเมื่อถูกกระตุ้นจากสถานะพื้น E_1 ไปยังสถานะกระตุ้น E_3 แล้วไม่มีการเปลี่ยนสถานะจากสถานะ E_3 ไปยังสถานะ E_1 เพราะถูกห้ามโดยกฎการคัดเลือก (รูป 9.22) แต่อะตอมในสถานะ E_3 นี้ (มีอายุเฉลี่ย $\sim 10^{-8}$ วินาที) จะแผ่รังสีด้วยตัวเองไปยังสถานะพลังงาน E_2 ถ้าเวลาชีวิต (lifetime) ของสถานะพลังงาน E_2 นานกว่า 10^{-8} วินาที กล่าวคือสถานะ E_2 เป็นสถานะอภิสถียร (metastable) จะทำให้จำนวนอะตอมอยู่ในสถานะ E_2 เพิ่มขึ้น มากกว่าจำนวนอะตอมในสถานะ E_1 ซึ่งหมายความว่าเกิดการสลับทางของประชากร

ขบวนการนี้แสดงดังรูป 9.22 และเรียกว่า การอัดออปติคัล (optical pumping) หลังจาก (เกิดการสลับทางของประชากร) จำนวนอะตอมที่อยู่ในสถานะ E_2 มากกว่าจำนวนอะตอมในสถานะ E_1 เราจึงให้โฟตอนพลังงาน $h\nu = E_2 - E_1$ แก่ระบบ การแผ่รังสีเหนี่ยวนำของโฟตอนที่มีความถี่นี้จะมากกว่าการดูดกลืน เพราะอะตอมในสถานะพลังงานสูงกว่ามีจำนวนมากกว่า คลื่นที่แผ่ออกมาจากการแผ่รังสีเหนี่ยวนำจะเป็นคลื่นอาพันธ์ที่มีความเข้มสูง



รูป 9.23 ไดอะแกรมระบบเลเซอร์แท็บทิม

สสารที่ใช้ในเลเซอร์โดยทั่วไปเป็นกาซและของแข็ง (มีส่วนน้อยมากเป็นของเหลว) ส่วนใหญ่ที่ใช้กันมากที่สุดคือเลเซอร์ฮีเลียม-นีออน และเลเซอร์แท็บทิม แท็บทิมประกอบด้วยอะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) ที่เจือปนด้วยอะตอมโครเมียม (Cr) ประมาณ 0.05% โครเมียมที่เจือปนทำให้แท็บทิมมีสีแดงเป็นคุณสมบัติประจำตัว และอะตอมโครเมียมนี้จะแสดงกิริยาเลเซอร์ (laser action) รูป 9.22 แสดงไดอะแกรมระดับพลังงานของไอออน Cr ในแท็บทิมสถานะ E_2 เป็นสถานะอภิสถียรที่มีเวลาชีวิต 3×10^{-3} วินาที เมื่อแสงความยาวคลื่น 5500 \AA เหนี่ยวนำแท็บทิม ไอออน Cr จะถูกกระตุ้นจากสถานะ E_1 ไปยังสถานะ E_3 การเปลี่ยนสถานะจาก E_3 ไป E_1 ถูกห้ามโดยกฎการคัดเลือก ดังนั้นไอออน Cr ในสถานะ E_3 จะแผ่รังสีด้วยตัวเองไปยังสถานะ E_2 ซึ่งเป็นสถานะอภิสถียร จึงเกิดการกลับทางของประชากรขึ้น ถ้าให้โฟตอนความยาวคลื่น 6943 \AA (สอดคล้องกับแสงสีแดงของแท็บทิม) ตกกระทบกับไอออน Cr ซึ่งอยู่ในสถานะอภิสถียร (E_2) การแผ่รังสีกระตุ้นจากสถานะ E_2 จะเกิดขึ้น รูป 9.23 แสดงระบบเลเซอร์แท็บทิม การอัดออปติคัลทำโดยหลอดไฟสีขาวที่มีความเข้มสูง พันรอบ ๆ ผลึกแท็บทิมรูปทรงกระบอก พลังงานถูกอัดเข้าไปในผลึกตลอดเวลาโดยบ่อเกิดกำลัง และมีพลังงานบางส่วนที่น้อยมากถูกส่งออกมาเป็นลำแสงเลเซอร์ พลังงานทั้งหมดที่ออกมานี้จะอยู่ในลำแสงเล็ก ๆ ที่มีพื้นที่หน้าตัดน้อยและมีความถี่เดียว เลเซอร์สามารถประยุกต์ใช้งานได้มากมายเช่นใช้ในการเชื่อมหรือเจาะโลหะ ในทางการแพทย์ใช้ในการผ่าตัดดวงตา เป็นต้น

สรุป

มีพันธะ 4 ประเภทที่อะตอมใช้ยึดกันในโมเลกุลและของแข็ง คือ ไอออนิก โควาเลนต์ แวนเดอร์วาลส์ และโลหะ แต่ส่วนใหญ่แล้วในโมเลกุลจะมีพันธะไอออนิกและโควาเลนต์ การเคลื่อนที่แบบหมุนของอะตอมในโมเลกุลอะตอมคู่รอบศูนย์กลางมวล ทำให้เกิดระดับพลังงานการหมุน คือ

$$E_r = K(K + 1) \frac{\hbar^2}{2I} ; K = 0, 1, 2, 3, \dots$$

และความถี่ของการเปลี่ยนสถานะพลังงานการหมุนคือ

$$\nu = (K + 1) \frac{h}{2\pi I}$$

การสั่นของอะตอมในโมเลกุลอะตอมคู่รอบตำแหน่งสมดุล r_0 ทำให้เกิดระดับพลังงานการสั่นคือ

$$E_v = (v + \frac{1}{2}) \hbar \omega ; v = 0, 1, 2, 3, \dots$$

และความถี่ของการเปลี่ยนสถานะพลังงานการสั่น คือ

$$h\nu_0 (= \hbar\omega_0) \text{ เมื่อ } \nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

นอกจากการเปลี่ยนสถานะพลังงานการหมุน พลังงานการสั่นแล้วยังมีการเปลี่ยนสถานะเนื่องจากการกระตุ้นอิเล็กตรอนของอะตอมในโมเลกุลด้วย

มีสถิติ 3 ชนิดที่ใช้ทำนายคุณสมบัติที่น่าจะเป็นมากที่สุดของระบบอนุภาค ได้แก่ สถิติแมกซ์เวลล์-โบลทซ์มานน์ หรือสถิติยุคเก่า ซึ่งประยุกต์ใช้กับระบบที่ประกอบด้วยอนุภาคที่จำหน้าตาได้ สถิติเฟอร์มิ-ดิแรค ประยุกต์ใช้กับระบบที่ประกอบด้วยอนุภาคเหมือนกัน มีสปินเป็นเลขจำนวนครึ่งและจำหน้าไม่ได้ ซึ่งอนุภาคเหล่านี้จะเป็นไปตามหลักการกีดกันของเพาลี สถิติโบส-ไอน์สไตน์ ประยุกต์ใช้กับระบบที่ประกอบด้วยอนุภาคเหมือนกันมีสปินศูนย์หรือสปินเลขจำนวนเต็มและจำหน้าไม่ได้

เลเซอร์เป็นสิ่งประดิษฐ์ซึ่งมีการแผ่รังสีเหนี่ยวนำ หรือกระตุ้นมากกว่าการแผ่รังสีด้วยตัวเอง ผลที่ได้ทำให้เกิดลำแสงที่มีความเข้มสูงมาก มีสีเดียว และเป็นคลื่นอาพันธ์

แบบฝึกหัดบทที่ 9

1. ระยะสมดุลสำหรับโมเลกุล HCl คือ 1.27 \AA ศักย์การแตกตัวเป็นไอออน คือ 13.8 eV จงคำนวณ (ก) พลังงานศักย์คู่ออมบ์ระหว่างไอออนทั้งสองที่ระยะสมดุล (ข) พลังงานการแยก
2. พลังงานการแตกตัวเป็นไอออนของโปตัสเซียม คือ 4.34 eV และอิเล็กตรอนแอฟฟินิตีของฟลูออรีน คือ 4.07 eV /อิเล็กตรอน ระยะสมดุลเท่ากับ 2.67 \AA จงคำนวณ (ก) พลังงานศักย์คู่ออมบ์ระหว่างไอออนทั้งสองที่ระยะสมดุล (ข) พลังงานการแยก
3. ระยะสมดุลสำหรับโมเลกุล N_2 คือ 1.09 \AA พลังงานการแตกตัวเป็นไอออนของ N_2 เท่ากับ 15.51 eV จงคำนวณ (ก) พลังงานคู่ออมบ์ของไอออนไนโตรเจนที่ระยะสมดุล (ข) พลังงานการแยก
4. ระยะสมดุลระหว่างนิวเคลียสทั้งสองของโมเลกุล HI เท่ากับ 1.61 \AA จงคำนวณหาระดับพลังงานการหมุนของโมเลกุลนี้และความยาวคลื่นสองค่าแรกของการเปลี่ยนสถานะที่อนุญาต
5. โมเลกุล HCl ประกอบด้วย 2 โมเลกุล $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ และ $^1\text{H}^{37}\text{Cl}$ ซึ่งหนักต่างกันเล็กน้อย สมมติว่าระยะสมดุลของโมเลกุลทั้งสองเท่ากันคือ 1.27 \AA จงคำนวณหา (ก) ระดับพลังงานการหมุน 3 ระดับแรกของแต่ละโมเลกุล (ข) ความยาวคลื่นของการเปลี่ยนสถานะสองค่าแรกของแต่ละโมเลกุล
6. กำหนดให้ระยะห่างระหว่างระดับพลังงานการสั่นของโมเลกุล CO คือ $8.45 \times 10^{-2} \text{ eV}$ จงคำนวณหาค่าคงที่ของแรง (force constant) k ของพันธะในโมเลกุล CO
7. โมเลกุล H_2 แสดงเส้นสเปกตรัมการดูดกลืนอย่างเข้มที่ 2.3×10^{-6} เมตร จงคำนวณ (ก) ค่าคงที่ของแรงสำหรับพันธะ H_2 (ข) พลังงานที่จุดศูนย์ (ค) พลังงานของสถานะกระตุ้น 3 สถานะแรก
8. จงใช้ฟังก์ชันการกระจายของแมกซ์เวลล์-โบลท์ซมานน์ คำนวณหาจำนวนสัมพัทธ์ของโมเลกุลไฮโดรเจน ในระดับพลังงานการหมุน 3 ระดับแรกที่อุณหภูมิ $5,000 \text{ }^\circ\text{K}$
9. จงคำนวณหาอุณหภูมิซึ่ง 5% ของโมเลกุล H_2 จะอยู่ในสถานะกระตุ้นสถานะแรกของระดับพลังงานการหมุน เมื่อความยาวพันธะของโมเลกุล H_2 คือ 0.74 \AA
10. จงคำนวณหาอุณหภูมิ ซึ่ง 5% ของโมเลกุล CO จะอยู่ในสถานะกระตุ้นสถานะแรกของระดับพลังงานการสั่น (0.127 eV)