บทที่ 8
การเคลื่อนที่ใน 3 มิติ

วัตถุประสงค์

1) ศึกษาอนุภาคภายใต้ศักย์ 3 มิติ
2) ศึกษาอะตอมไฮโดรเจน

พิจารณาการเคลื่อนที่ของอนุภาคมวล m ภายใต้ศักย์ $V(r)$ เมื่อ r เป็นเวกเตอร์ตำแหน่งเทียบกับจุดกำเนิด แฮมมิลโทเนียนของระบบนี้ คือ

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(r)$$

เมื่อ $\vec{p}$ เป็นโมเมนตัมของอนุภาค

$$\vec{r} = x\hat{i} + y\hat{j} + z\hat{k}$$
$$\vec{p} = p_x\hat{i} + p_y\hat{j} + p_z\hat{k}$$

จากความสัมพันธ์สลับที่

$$(p_i, p_j) = (x_i, x_j) = 0$$
$$(p_i, x_j) = \frac{\hbar}{i}\delta_{ij}$$

เมื่อ i และ j มีค่าเท่ากับแทน 1, 2, 3 แทน x, y, z

โดยทั่วไป ในระบบพิกัด

$$p_x = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}, p_y = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y}, p_z = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z}$$

หรือเขียนสั้น ๆ ว่า

$$\vec{p} = \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} \quad .$$

สเตทฟังก์ชั่น $\psi(\vec{r},t) = \psi(x,y,z,t)$ จะเป็นคำตอบของสมการชเรอดิงเงอร์ที่ขึ้นกับเวลา

$$H\psi = E\psi$$

เมื่อ

$$E = \frac{-\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}$$

และออฟเพอเรเตอร์ในระบบพิกัด คือ

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2m}\left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2\right) + V(\vec{r}) \\ &= \frac{-\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{a*}{\partial y^2} + \frac{a*}{\partial z^2}\right) + V(\vec{r}) \\ &= \frac{-\hbar^2}{2\mathrm{m}}\vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}) \end{aligned}$$

สมการชเรอดิงเงอร์สามารถเขียนได้เป็น

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + V(\vec{r})\right]\psi(\vec{r},t) = \frac{-\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial t}$$

กำหนดให้

$$\psi_E(\vec{r},t) = \psi_E(\vec{r})e^{iEt/\hbar}$$

จะได้สมการชเรอดิงเงอร์ที่ไม่ขึ้นกับเวลา

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + V(\vec{r})\right]\psi_E(\vec{r}) = E\psi_E(\vec{r})$$

ค่าคาดหมายของ A ใน 3 มิติ

$$<\psi|A|\psi> = \int \psi^*(\vec{r},t)A\psi(\vec{r},t)d^3r$$

สัญลักษณ์ d^3r หมายถึงปริมาตรใน 3 มิติ

ความหนาแน่นของกระแส คือ

$$\vec{j} = \frac{\hbar}{2mi}\left(\psi^*\vec{\nabla}\psi - \psi\vec{\nabla}\psi^*\right)$$

สำหรับอนุภาคอิสระ คำตอบของสมการชเรอดิงเงอร์ ก็คือ คลื่นเดอเบรย เคลื่อนที่ในทิศที่กำหนดให้

$$\psi_p(r) = e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} = \exp\left[i\left(p_x x + p_y y + p_z z\right)/\hbar\right]$$

$$E = \frac{p^2}{2m}$$

ในรูปของสเตทโมเมนตัม

$$\psi(\vec{r},t) = \left(\frac{1}{2\pi\hbar}\right)^{3/2}\iiint dp_x dp_y dp_z \phi(\vec{p},t)\exp\left[i\left(p_x x + p_y y + p_z z\right)/\hbar\right]$$

$$= \left(\frac{1}{2\pi\hbar}\right)^{3/2}\int d^3\vec{p}\,\phi(\vec{p},t)e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}$$

เมื่อ $\phi(\vec{p},t)$ เป็นขนาดโอกาสในระบบโมเมนตัม โดยที่

$$\phi(\vec{p},t) = \left(\frac{1}{2\pi\hbar}\right)^{3/2}\int d^3\vec{r}\,\psi(\vec{r},t)e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}$$

สเตทฟังก์ชั่น $\phi(\vec{p},t)$ จะเป็นไปตามสมการ

$$\frac{p^2}{2m}\phi(\vec{p},t) = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\phi}{\partial t}$$

โดยมีคำตอบทั่วไป

$$\phi(\vec{p},t) = \phi(\vec{p},t_0)\exp\left[-ip^2(t-t_0)/2m\hbar\right]$$

8.1 การกระจายศักย์ในระบบพิกัดฉาก

สมมุติว่าศักย์ใน 3 มิติ อยู่ในรูป

$$V(\vec{r}) = V_1(x) + V_2(y) + V_3(z)$$

ดังนั้น สามารถเขียนสมการชเรอดิงเงอร์ได้เป็น

$$\left\{\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+V_1(x)\right]+\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial y^2}+V_2(y)\right]+\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial z^2}+V_2(z)\right]\right\}\psi_E = E\psi_E$$

$$\begin{aligned}\psi_E(x,y,z) &= \psi_{E_1}(x)\psi_{E_2}(y)\psi_{E_3}(z)\\ &= \psi_{E_1}(x_1)\psi_{E_2}(x_2)\psi_{E_3}(x_3)\end{aligned}$$

แต่ละเทอม

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x_i^2}+V_i(x_i)\right]\psi_{E_i}(x_i) = E_i\psi_{E_i}(x_i)$$

เมื่อ $i = 1, 2, 3$

$$E = E_1 + E_2 + E_3$$

พิจารณาสเตทภายในกล่องลูกบาศก์ยาว L_1, L_2 และ L_3 ให้จุดกำเนิดอยู่ที่มุมด้านหนึ่งของกล่อง ψ_E จะเป็นศูนย์ที่ผนังกล่อง ดังนั้นคำตอบของสมการ คือ

$$\psi_E = \sqrt{\frac{8}{V}}\sin\frac{n_1\pi x}{L_1}\sin\frac{n_1\pi y}{L_2}\sin\frac{n_3\pi z}{L_3}$$

เมื่อ $n_i = 1, 2, 3, \ldots$

เมื่อ $V = L_1L_2V_3$ เป็นปริมาตรของกล่อง และค่าของพลังงาน คือ

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}\left[\left(\frac{n_1\pi}{L_1}\right)^2+\left(\frac{n_2\pi}{L_2}\right)^2+\left(\frac{n_3\pi}{L_3}\right)^2\right] = E_{n_1n_2n_3}$$

ซึ่งสเปคตรัมของพลังงานค่อนข้างจะยุ่งยากซับซ้อนจะพิจารณาในกรณีง่ายขึ้น โดยให้แต่ละด้านของกล่องมีความยาวเท่ากัน ให้มีค่าเท่ากับ L

$$E_{n_1,n_2,n_3} = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}\left(n_1^2+n_2^2+n_3^2\right)$$

สเตทที่มีพลังงานต่ำสุดจะมี $n_1 = n_2 = n_3 = 1$ และพลังงานของสเตทนี้เท่ากับ

$$E_0 = 3\hbar^2\pi^2/2mL^2$$

สเตทที่มีพลังงานสูงขึ้นลำดับถัดไป จะมี n_i ตัวหนึ่งเท่ากับ 2 และอีกสองตัวที่เหลือ $n_i = 1$

$$n_1 = 2 \quad , \quad n_2 = 1 \quad , \quad n_3 = 1$$
$$n_1 = 1 \quad , \quad n_2 = 2 \quad , \quad n_3 = 1$$
$$n_1 = 1 \quad , \quad n_2 = 1 \quad , \quad n_3 = 2$$

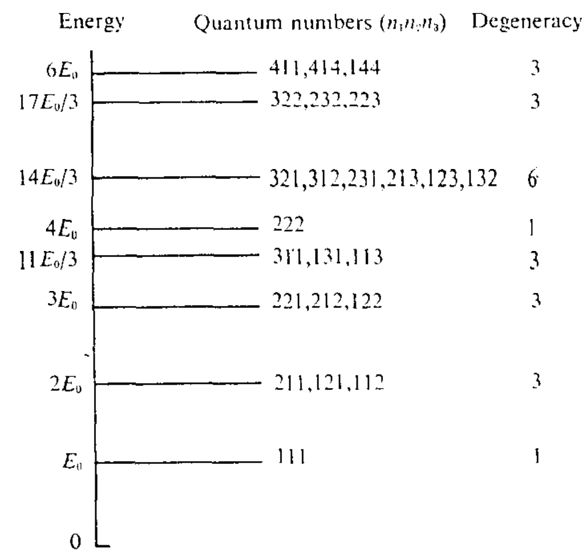
สเตทนี้จะแตกตัวเป็น 3 (three-fold degenerate) โดยมีพลังงานเท่ากับ

$$6\hbar^2\pi^2/2mL^2 = 2E_0$$

สเตทที่สูงขึ้นไปอีกจะมี n_i สองตัวมีค่าเท่ากับ 2 และ n_i อีกหนึ่งตัวที่เหลือมีค่าเท่ากับ 1 สเตทนี้แตกตัวเป็น 3 เช่นเดียวกัน โดยมีพลังงานเท่ากับ $3E_0$

สเตทที่สี่ เกิดขึ้นเมื่อ n_i ตัวหนึ่งมีค่าเท่ากับ 3 และอีกสองตัวที่เหลือมีค่าเท่ากับ 1 สเตทนี้จะมีพลังงาน $11\hbar^2\pi^2/2mL^2 = 11E_0/3$ และแตกตัวเป็น 3

สเตทที่ห้า จะไม่แตกตัว และมีพลังงาน $4E_0$ เกิดเมื่อ $n_1 = n_2 = n_3 = 2$ ส่วนสเตทที่หก มีพลังงาน $14\,E_0/3$ และแตกตัวเป็น 6 (six-fold degenerate) สเปคตรัมทั้งหมดของพลังงานแสดงในรูปที่ 8.1



รูปที่ 8.1 สเปคตรัมทั้งหมด

จากสภาวะขอบเขต จะได้

$$\psi_E = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp\left[2i\pi\left(n_1 x + n_2 y + n_3 z\right)/L\right]$$

เมื่อ

$$E = E_{n1n2n3} = \frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2}\left(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2\right)$$

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

โดยการคำนวณจำนวนสเตทรวม N(E) ที่มีพลังงานน้อยกว่าหรือเท่ากับ E เราสามารถหาความหนาแน่นของสเตท ρ(E) ได้ จะได้

$$\rho(E) = \frac{(2m)^{3/2}}{4\pi^2\hbar^3} V\sqrt{E}$$

สำหรับฮาร์มอนิกออสซิเลเตอร์ 3 มิติ ภายใต้ศักย์

$$V(\vec{r}) = \frac{1}{2}m\omega^2 r^2 = \frac{1}{2}m\omega^2\left(x^2 + y^2 + z^2\right)$$

คำตอบของสมการชเรอดิงเงอร์ คือ

$$\psi_{n1n2n3} = \psi_{n1}(x)\psi_{n2}(y)\psi_{n3}(z)$$

$$E_{n1n2n3} = \left(n_1 + n_2 + n_3 + \frac{3}{2}\right)\hbar\omega$$

$$n_i = 0, 1, 2, \ldots$$

เมื่อ $\psi_{ni}(x_i)$ เป็นสเตทฟังก์ชั่นของฮาร์มอนิกออสซิลเลเตอร์ 1 มิติ สเตทพื้นฐานมีพลังงาน $3\hbar\omega/2$ ไม่มีการแตกตัว แต่สเตทที่เหลือทั้งหมดจะมีการแตกตัว ตัวอย่างเช่น สเตทกระตุ้นที่หนึ่งมีพลังงาน $5\hbar\omega/2$ และแตกตัวเป็น 3 สเตทกระตุ้นที่สองมีพลังงาน $7\hbar\omega/2$ และแตกตัวเป็น 6 อาจจะสรุปได้ว่า สเตทที่มีพลังงาน $\left(n + \frac{3}{2}\right)\hbar\omega$ จะแตกตัวเป็น $\left[(n+1)(n+2)/2\right]$

8.2 อะตอมไฮโดรเจน

ในระบบพิกัดทรงกลม

$$\psi(r,\theta,\varnothing) = R(r)Y(\theta,\varnothing)$$

พลังงานรวมของอิเล็กตรอนที่โคจรอยู่จะมาจาก โมเมนตัมเชิง (หมุนด้วยรัศมี r) โมเมนตัมเชิงเส้นจากการเปลี่ยนรัศมี r และพลังงานศักย์

พลังงานหมุนของอนุภาคที่กำลังเคลื่อนที่ด้วยรัศมี r คือ

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}\left[\frac{L}{mr}\right]^2 = \frac{L^2}{2mr^2}$$

พลังงานหมุนจากการเคลื่อนที่เป็นวงกลมจะสัมพันธ์กับ $Y(\theta,\varnothing)$ ของฟังก์ชันคลื่น

โมเมนตัมเชิงมุมของอิเล็กตรอนที่โคจรอยู่ในสเตทเสถียรรอบนิวเคลียสจะควันไทด์

$$L^2 = \ell(\ell+1)\hbar^2 \quad \text{เมื่อ } \ell = 0,1,2\ ,\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

พลังงานที่ได้จากการหมุนของอนุภาค จะขึ้นกับตำแหน่งอย่างเดียว $\dfrac{L(L+1)\hbar^2}{2mr^2}$

พลังงานศักย์

$$u(r) = \frac{L(L+1)\hbar^2}{2m_e r^2} + v(r)$$

เมื่อ v (r) เป็นศักย์ไฟฟ้าสถิตย์

สมการชเรอดิงเงอร์เฉพาะที่ขึ้นกับ r สามารถเขียนได้เป็น

$$\frac{-\hbar}{2m_e}\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2 R'\right) + u(r)R(r) = ER(r)$$

เมื่อ E เป็นพลังงานรวม (ค่าไอเกน) ของวงโคจร (ไอเกนสเตท) รัศมี r และ $R' = \dfrac{dR(r)}{dr}$

สำหรับสเตทต่ำสุดให้ $\ell = 0$ และสำหรับอิเล็กตรอนที่อยู่ห่างจากนิวเคลียสเป็นระยะ r พลังงานศักย์คือ

$$u(r) = \frac{-KZe^2}{r}$$

$$= \frac{-Ke^2}{r}$$

เมื่อ K เป็นค่าคงที่ของคูลอมบ์ และสำหรับอะตอมไฮโดรเจน $Z = 1$ ดังนั้น

$$\frac{-\hbar^2}{2m_e}\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2 R'\right) - \frac{-Ke^2}{r}R \quad = \quad ER$$

ให้ $$\lambda^2 \quad = \frac{-2m_e E}{\hbar^2}$$

เราสมมุติ ว่า λ^2 เป็นบวก เพราะว่า พลังงาน E เป็นลบถ้าอิเล็กตรอนถูกดึงดูดติดกับนิวเคลียส

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2 R'\right) + \frac{2m_e Ke^2}{\hbar^2}\frac{R}{r} \quad = \quad \lambda^2 R$$

ฟังก์ชันคลื่นที่เป็นไปตามสมการนี้จะมีค่าเป็นศูนย์ เมื่อ r เข้าใกล้ ∞ เพราะว่าพลังงานมีค่าเท่ากับศูนย์ เมื่อห่างจากนิวเคลียสมาก

$$R'' + \left[\frac{2R}{r} + \frac{2m_e Ke^2}{\hbar^2}\frac{R}{r}\right] \quad = \quad \lambda^2 R$$

เมื่อ r มีค่ามาก เทอมในวงเล็บจะน้อยลงจนตัดทิ้งได้

$$R'' = \lambda^2 R$$

ซึ่ง ผลเฉลย คือ

$$R \approx e^{-\lambda r}$$

จะมีค่าเป็นศูนย์ เมื่อ $r \to \alpha$

หาค่า λ ได้โดย

$$\frac{2R'}{r} + \frac{2m_e Ke^2}{\hbar^2}\frac{R}{r} \quad = \quad 0$$

เราทราบว่า $R' = -\lambda e^{-\lambda r} \quad = \quad -AR$

$$\frac{-2\lambda R}{r} + \frac{2m_e Ke^2}{\hbar^2}\frac{R}{r} \quad = \quad 0 \, ,$$

และ $\lambda = \dfrac{2m_e Ke^2}{\hbar^2} \quad = \quad \dfrac{1}{0.529\ A}$

เพราะว่า $\hbar^2/m_e Ke^2 \approx 0.529A$ เป็นรัศมีของโบร์ ค่า λ นี้เป็นพลังงานระดับพื้น ฐาน (n=1) พลังงานน้อยที่สุดหาได้จาก

$$E_1 = \frac{\hbar^2\lambda^2}{2m_e}$$
$$= -13.6eV$$

พลังงานในระดับอื่นหาได้จาก

$$E_n = \frac{E_1}{n^2}$$ เมื่อ n เป็นเลขควันตัม

$$E_1 = -13.6\ eV$$
$$E_2 = \frac{-13.6eV}{(2)} = -3.4\ eV$$
$$E_3 = \frac{-13.6eV}{(3)} = -1.51\ eV$$
$$E_4 = \frac{-13.6eV}{(4)} = -0.85\ eV$$
$$E_5 = \frac{-13.6eV}{(5)} = -0.54\ eV$$

ตัวอย่างที่ 8.1 ส่วนเรเดียลของแฮมมิลโทเนียนสำหรับอะตอมไฮโดรเจน คือ

$$\hat{H} = -\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}r^2\frac{d}{dr} - \frac{2}{r}$$

จงแสดงว่า $U(r) = Ae^{-r}$ เป็นฟังก์ชั่นไอเกนของ $\hat{H}$

วิธีทำ

$$\hat{H}u(r) = \left(-\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}r^2\frac{d}{dr} - \frac{2}{r}\right)Ae^{-r}$$
$$= \left(\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}r^2 - \frac{2}{r}\right)Ae^{-r}$$
$$= \left[\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}(2r - r^2) - \frac{2}{r}\right]Ae^{-r}$$
$$= \left[\frac{2}{r} - 1 - \frac{2}{r}Ae^{-r}\right]$$
$$= -1Ae^{-r}$$
$$= 1u(r)$$

$\psi(r)$ เป็นฟังก์ชั่นไอเกนของสภาวะพื้นของอะตอมไฮโดรเจนซึ่งมีค่าไอเกน -1

ตัวอย่างที่ 8.2 คำตอบส่วนเรเดียนของสมการชเรอดิงเงอร์ สำหรับศักย์ทรงกลมสามารถเขียนได้เป็น

$$R_{E\ell}(r) = U_{E\ell}(r)/r$$

เมื่อ $U_{E\ell}(r)$ เป็นคำตอบของสมการดิฟเฟอเรนเชียล

$$\frac{d^2U_{E\ell}(r)}{dr^2} + \left[\frac{2m}{\hbar^2}\{E - V(r)\} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}\right]U_{E\ell}(r) = 0$$

ถ้าศักย์ V เป็นชนิดสั้น $\left(\lim_{r\to\infty} rV(r) = 0\right)$ และ $\lim_{r\to 0} r^2V(r) = 0$ จงแสดงว่า

ก) ในลิมิต $r \to \infty, U_{E\ell}(r) \to A\exp(-\gamma r)$ เมื่อ $\hbar\gamma = (-2mE)^{1/2}$ สำหรับ $E < 0$ และ A เป็นค่าคงที่

ข) ในช่วง $r \to \infty, U_{E\ell}(r) = A\sin(\gamma r) + B\cos(\gamma r)$ เมื่อ $\hbar\gamma = (2mE)^{1/2}$ สำหรับ $E > 0$ โดยที่ A และ B เป็นค่าคงที่

ค) ในช่วง $r \to 0, U_{E\ell}(r) \to Ar^{\ell+1}$ สำหรับทุกค่า E โดยที่ A เป็นค่าคงที่

วิธีทำ

ก) ในช่วง $\lim_{r\to\infty} V(r) \to 0$ และ $\frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \to 0$

$$\frac{d^2\psi_{E\ell}(r)}{dr^2} + \left[\frac{2mE}{\hbar^2}\right]\psi_{E\ell}(r) = 0$$

(1)

สำหรับ $E < 0$ กำหนดให้ $E = -|E|$

$$\frac{d^2\psi}{dr^2} - \frac{2m|E|\psi}{\hbar^2} = 0$$

ผลเฉลยของสมการ คือ

$$\psi_{E\ell}(r) = Ae^{-\gamma r} + Be^{\gamma r} \qquad \text{เมื่อ } \gamma = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}|E|}$$

เนื่องจาก $\psi_{E\ell}(r)$ จะต้องมีค่าทุกแห่ง

เมื่อ $r \to \infty$ $\psi(r)$ จะต้องมีค่าจำกัด $\Rightarrow B = 0$

$$\psi_{E\ell}(r) \to Ae^{-\gamma r} \qquad \text{เมื่อ} \quad E < 0$$

ข) สำหรับ $E > 0$ จะได้สมการ (1) เป็น

$$\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi = 0$$

ผลเฉลยของสมการ คือ

$$\psi_{E\ell}(r) \to A\sin(\gamma r) + B\cos(\gamma r) \qquad \text{เมื่อ} \quad \gamma = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

ค) ในช่วง $r \to 0$, เทอม $\frac{-\ell(\ell+1)}{r^2}$ จะมีค่ามาก ดังนั้น สมการชเรอดิงเงอร์ คือ

$$\frac{d^2\psi_{E\ell}(r)}{dr^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}\psi_{E\ell}(r) = 0$$

ให้ $\psi = Ar^n$

$$\begin{aligned}
n(n-1) - \ell(\ell+1) &= 0 \\
n^2 - n - \ell^2 - \ell &= 0 \\
n^2 - \ell^2 - (n+\ell) &= 0 \\
(n+\ell)(n-\ell) - (n+\ell) &= 0 \\
(n+\ell)(n-\ell-1) &= 0
\end{aligned}$$

$$n = -\ell, \ell+1$$

$$\psi = Ar^{\ell+1} + Br^{-\ell}$$

เมื่อ $r \to 0, \psi \to 0 \Rightarrow B = 0$ ในช่วง $r \to 0$

$$\psi_{E\ell}(r) \to Ar^{\ell+1} \quad \text{ทุกค่า} \quad E$$