

## บทที่ 6

# อะตอมไฮโดรเจน และอะตอมที่คล้ายคลึงกับอะตอมไฮโดรเจน

### 6.1 ฟังก์ชันคลื่นของอะตอมซึ่งคล้ายคลึงกับไฮโดรเจน

อะตอมที่คล้ายคลึงกับไฮโดรเจนหรืออะตอมของไฮโดรเจน จัดว่าเป็นสนามที่มีศักย์เข้าสู่ศูนย์กลางชนิดหนึ่ง ปัญหานี้ในกลศาสตร์ควอนตัม เป็นปัญหาที่ให้ผลเฉลยเป็นแบบอย่างของการหาโครงสร้างอะตอมอื่น เราได้แก้ปัญหานี้ส่วนหนึ่งในบทที่ 4 ที่เหลือคือสมการของฟังก์ชันรัศมี  $R(r)$  สมการที่ (4-7) ซึ่งเรายังไม่ได้หาผลเฉลย

$$\nabla_r^2 R(r) + \left(k^2 - \frac{\lambda}{r^2}\right) R(r) = 0 \quad (4-7)$$

โดยที่  $k^2(r) = \frac{2m_0}{\hbar^2} (E - V(r)) \quad (4-4)$

$$\lambda = \ell(\ell + 1) \quad (4-39)$$

สำหรับอะตอมที่คล้ายคลึงกับไฮโดรเจน  $V(r) = -\frac{Ze^2}{r} \quad (6-1)$

$r$  เป็นระยะระหว่างนิวเคลียสกับอิเล็กตรอน,  $Z$  เป็นเลขบอกจำนวนโปรตอน (atomic number) สำหรับไฮโดรเจน  $Z = 1$  ประจุของอิเล็กตรอนและนิวเคลียสคือ  $-e$  และ  $Ze$  ตามลำดับ (สำหรับ mks unit  $e^2 = \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0}$  เมื่อ  $-q_e$  เป็นประจุของอิเล็กตรอน)

เราจะสมมุติว่า นิวเคลียสอยู่นิ่ง ๆ และเป็นจุดกำเนิดของระบบพิกัด ดังนั้นฟังก์ชันสเฟียร์ริคอลลฮาร์โมนิกของบทที่ 4 จะใช้ได้ทันทีสำหรับพิกัด  $\theta$  และ  $\phi$  สมการที่ (4-7) อาจเขียนได้ดังนี้

$$\nabla_r^2 R(r) + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} - \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2m_0 r^2}\right) R(r) = 0 \quad (6-2)$$

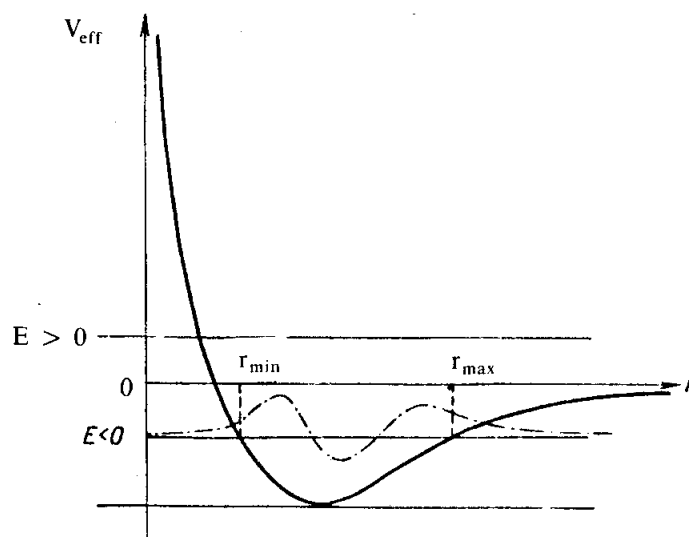
จะเห็นว่าเราอาจจะกำหนดให้มีโพเทนเชียลสมมุติขึ้นอันหนึ่งคือ

$$V_{\text{eff}} = -\frac{Ze^2}{r} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m_0 r^2} \quad (6-3)$$

ถ้าให้  $p_\phi^2 = \hbar^2 \ell(\ell+1)$  แล้ว  $p_r^2 = \left(\frac{\hbar}{i} \nabla_r\right)^2$  สมการ (6-2) อาจจะเขียนเสียใหม่ให้

$$\begin{aligned} \# \quad \frac{p_r^2}{2m_0} &= E - V_{\text{eff}} \\ &= E - \left(-\frac{Ze^2}{r} + \frac{p_\phi^2}{2m_0 r^2}\right) \end{aligned} \quad (6-4)$$

สมการที่ (6-4) ทำให้เรามองภาพของอะตอมของไฮโดรเจนในรูปลักษณะของกลศาสตร์แผนเติมได้ดังนี้



รูปที่ 2 แสดงโพเทนเชียลสมมุติ ( $V_{\text{eff}}$ ) สำหรับโพเทนเชียลแบบคูลอมบ์ ส่วนเส้นประแสดงฟังก์ชันคลื่น

ในรูปที่ 2 แสดงลักษณะของ  $V_{\text{eff}}$  จะเห็นว่าถ้าหากพลังงานทั้งหมดของอิเล็กตรอน  $E < 0$  การเคลื่อนที่ของมันจะถูกกั้นด้วยขอบโพเทนเชียล (potential barriers) ซึ่งในกลศาสตร์แผนเติม คือ วงโคจรรูปเปลือกไข่คว่ำ (ellipse) ทำให้ระดับพลังงานแถบนี้เป็นระดับพลังงานที่มีค่าเฉพาะเป็นระดับไปไม่ต่อเนื่อง

ถ้า  $E > 0$  ขอบพลังงานทางด้านขวาของรูปจะไม่มี ทำให้วงโคจรของอิเล็กตรอนไม่มีเขตจำกัด ในกลศาสตร์แผนเดิม วงโคจรแบบนี้คือ วงโคจรรูปไฮเปอร์โบลา ( $r \rightarrow \infty$  ทางด้านขวา)

เราจะมาพิจารณากรณีของ  $E < 0$  เป็นอันดับต่อไป ในกรณีนี้เมื่ออิเล็กตรอนวิ่งออกจากนิวเคลียส มันจะไปถึงจุดที่อยู่ไกลนิวเคลียสที่สุด ( $r_{\max}$ ) แล้ววิ่งวนกลับมาสู่นิวเคลียสอีก สมการที่ (6-2) อาจเขียนเสียใหม่ได้ดังนี้

$$\frac{d^2}{dr^2}R(r) + \frac{2}{r} \frac{d}{dr}R(r) + \left( \frac{2m_0E}{\hbar^2} + \frac{2m_0Ze^2}{\hbar^2 r} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right) R(r) = 0 \quad (6-5)$$

$$\text{ให้ } B = \frac{m_0Ze^2}{\hbar^2}$$

$$\epsilon = -\frac{2m_0E}{\hbar^2 B^2} = -\frac{2E\hbar^2}{m_0Z^2e^4} \quad \left. \vphantom{\epsilon} \right\} \quad (6-6)$$

$$\rho = Br$$

จากสมการ (6-5) และชุดของสมการ (6-6) จะเห็นว่า

$$\left[ \frac{d^2}{d(Br)^2} + \frac{2}{(Br)} \frac{d}{d(Br)} + \frac{2m_0E}{\hbar^2 B^2} + \frac{2m_0Ze^2}{\hbar^2 B(Br)} - \frac{\ell(\ell+1)}{(Br)^2} \right] R = 0$$

$$\text{หรือ} \quad \left[ \frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d}{d\rho} - \epsilon + \frac{2}{\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \right] R = 0 \quad (6-7)$$

ผลเฉลยแอสซิมโทติก (asymptotic solution) ของสมการ (6-7) มี 2 ชนิดคือ ชนิดที่  $r \rightarrow \infty$  และชนิดที่  $r \rightarrow 0$  สำหรับชนิดที่  $r \rightarrow \infty$  นั้น

$$\text{ลิมิต ของ (6-7) คือ} \quad \left( \frac{d^2}{d\rho^2} - \epsilon \right) R = 0$$

$$\text{ผลเฉลยคือ} \quad R_\infty = e^{\pm \rho \epsilon^{\frac{1}{2}}} \quad (6-8)$$

แต่เนื่องจากฟังก์ชันคลื่นต้องเป็นศูนย์ที่อนันต์ ดังนั้น

$$R_\infty = e^{-\rho \epsilon^{\frac{1}{2}}} \quad (6-9)$$

ผลเฉลยของแอสซิมโทติกของ (6-7) อีกผลเฉลยหนึ่ง หาได้จากการเอา  $\rho^2$  คูณสมการ (6-7) ดังนี้

$$\begin{aligned} & (\rho^2 \frac{d^2}{d\rho^2} + 2\rho \frac{d}{d\rho} - \epsilon\rho^2 + 2\rho - \ell(\ell+1))R = 0 \\ \lim_{\rho \rightarrow 0} & (\rho^2 \frac{d^2}{d\rho^2} + 2\rho \frac{d}{d\rho} - \ell(\ell+1))R = 0 \\ \text{หรือ} & (\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d}{d\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2})R = 0 \end{aligned} \quad (6-10)$$

ซึ่งอาจจะตัดแปลงต่อไปได้อีกดังนี้

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\rho} \frac{d^2}{d\rho^2}(\rho R) - \frac{\ell(\ell+1)R}{\rho^2} = 0 \\ \text{ให้ } \chi = \rho R & \frac{d^2}{d\rho^2}\chi - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}\chi = 0 \end{aligned} \quad (6-11)$$

$$\text{ทำให้} \quad \chi = \rho^{\ell+1} \quad (6-12)$$

$$\text{หรือ} \quad R_0 = \rho^{\ell} \quad (6-13)$$

ทำให้เราอาจจะสมมุติผลเฉลยได้ดังนี้

$$\begin{aligned} R &= R_{\infty} R_0 f(\rho) \\ &= \rho^{\ell} e^{-\rho\epsilon^{\frac{1}{2}}} f(\rho) \end{aligned} \quad (6-14)$$

เราอาจจะหาอนุพันธ์ของ (6-14) ได้ดังนี้

$$\frac{dR}{d\rho} = -\epsilon^{\frac{1}{2}} e^{-\rho\epsilon^{\frac{1}{2}}} \rho^{\ell} f(\rho) + \ell e^{-\rho\epsilon^{\frac{1}{2}}} \rho^{\ell-1} f(\rho) + e^{-\rho\epsilon^{\frac{1}{2}}} \rho^{\ell} f'(\rho) \quad (6-15)$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2R}{d\rho^2} &= \epsilon e^{-\rho\epsilon^{\frac{1}{2}}} \rho^{\ell} f(\rho) - 2\ell\epsilon^{\frac{1}{2}} e^{-\rho\epsilon^{\frac{1}{2}}} \rho^{\ell-1} f(\rho) - 2\epsilon^{\frac{1}{2}} e^{-\rho\epsilon^{\frac{1}{2}}} \rho^{\ell} f'(\rho) \\ &\quad \ell(\ell-1)e^{-\rho\epsilon^{\frac{1}{2}}} \rho^{\ell-2} f(\rho) + 2\ell e^{-\rho\epsilon^{\frac{1}{2}}} \rho^{\ell-1} f'(\rho) + e^{-\rho\epsilon^{\frac{1}{2}}} \rho^{\ell} f''(\rho) \end{aligned} \quad (6-16)$$

แทนค่า (6-14), (6-15) และ (6-16) ลงในสมการ (6-7) คงเหลือหลังจากหารตลอดด้วย  $e^{-\rho\epsilon^{\frac{1}{2}}}$

$$\rho \frac{d^2}{d\rho^2} f + (2\ell\rho^{\ell-1} - 2\epsilon^{\frac{1}{2}}\rho^\ell + 2\rho^{\ell-1}) \frac{d}{d\rho} f + [\epsilon\rho^\ell - 2\ell\epsilon^{\frac{1}{2}}\rho^{\ell-1} + \ell(\ell-1)\rho^{\ell-2} - 2\epsilon^{\frac{1}{2}}\rho^{\ell-1} + 2\ell\rho^{\ell-2} - \epsilon\rho^\ell + 2\rho^{\ell-1} - \ell(\ell+1)\rho^{\ell-2}] f = 0$$

เอา  $\rho^\ell$  หาทดลอด คงเหลือ

$$f''(\rho) + \left[ \frac{2(\ell+1)}{\rho} - 2\epsilon^{\frac{1}{2}} \right] f'(\rho) - \frac{2}{\rho} (\ell\epsilon^{\frac{1}{2}} + \epsilon^{\frac{1}{2}} - 1) f(\rho) = 0 \quad (6-17)$$

## 6.2 ทางโคจรของอิเล็กตรอนซึ่งเป็นวงกลม

ถ้าผลเฉลยของสมการ (6-17) มี  $f$  เป็นค่าคงที่ จะเห็นว่า

$$\begin{aligned} (\ell+1)\epsilon^{\frac{1}{2}} - 1 &= 0 \\ \epsilon^{\frac{1}{2}} &= \frac{1}{\ell+1} \end{aligned} \quad (6-18)$$

ให้  $(\ell+1) = n$  เป็นเลขจำนวนเต็มบวก ซึ่งเรียกว่า เลขควอนตัมหลัก (principle quantum number) จากสมการชุดที่ (6-6) ให้  $E = E_n$  แสดงพลังงานของเลขควอนตัมหลัก  $n$

$$\epsilon = -\frac{2E_n \hbar^2}{m_0 Z^2 e^4} = \frac{1}{n^2} \quad (6-19)$$

$$E_n = -\frac{Z^2 e^4 m_0}{2\hbar^2 n^2} = -\frac{R_y \hbar Z^2}{n^2} \quad (6-20)$$

เมื่อ  $R_y$  คือ ค่าคงที่ของริดเบิร์ก (Rydberg's constant)

$$R_y = \frac{e^4 m_0}{2\hbar^3} \quad (6-21)$$

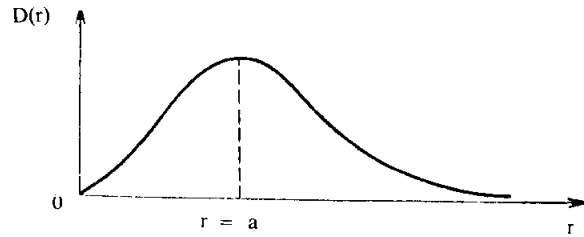
จากภาวะที่กำหนดไว้ในสมการ (6-18) สมการ (6-14) มีลักษณะที่ง่ายดังนี้

$$R = R_{n\ell} = C\rho^\ell - \rho\epsilon^{\frac{1}{2}} \quad (6-22)$$

โดยที่  $C$  เป็นค่าคงที่ และจากสมการชุด (4-14)

$$\int_0^\infty r^2 dr R_{n\ell}^2 = 1 \quad (6-23)$$

ในสมการ (6-23)  $r^2 R_{nl}^2$  เป็นความหนาแน่นของมวลอิเล็กตรอน (ความจริงควรจะเรียกว่าความน่าจะเป็นของความหนาแน่น) ให้  $D(r) = r^2 R_{nl}^2$  จะเห็นว่า  $D(r)$  มีรูปร่างเหมือนในรูปที่ 3



รูปที่ 3 การกระจายของความหนาแน่นตามรัศมีของอิเล็กตรอน ในกรณีทางโคจรเป็นวงกลม

$$\begin{aligned} D(r) &= |C|^2 r^2 \rho^{2\ell} e^{-\left(\frac{2Br}{n}\right)} \\ &= |C|^2 B^{2\ell} r^{2n} e^{-\left(\frac{2Br}{n}\right)} \end{aligned} \quad (6-24)$$

จากรูปที่ 3  $D(r)$  มีจุดสูงสุดเพียงจุดเดียว ดังนั้นภาวะตามสมการ (6-18) ทำให้การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนมีทางโคจรเป็นวงกลม เราอาจจะหารัศมีซึ่ง  $D(r)$  มีค่าสูงสุดได้ดังนี้ (และรัศมีนี้จะเป็นรัศมีการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนตามกลศาสตร์แผนเดิม)

$$\begin{aligned} \frac{d}{dr} D(r) \Big|_{r=r_n} &= 0 \\ 2n r_n^{2n-1} - \frac{2B}{n} r_n^{2n} &= 0 \\ \frac{B}{n} r_n &= n \\ r_n &= \frac{n^2}{B} = \frac{n^2 \hbar^2}{m_0 Z e^2} = n^2 \frac{a_0}{Z} \end{aligned} \quad (6-25)$$

โดยที่  $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_0 e^2} \cong 0.5 \times 10^{-10}$  คือ รัศมีของบอห์ร ซึ่งเป็นรัศมีของอิเล็กตรอนในระดับต่ำที่สุดของอะตอมของไฮโดรเจน หันกลับไปพิจารณาสมการ (6-23) อีกครั้งหนึ่ง จะเห็นว่า

$$\int_0^\infty r^n dr R_{n\ell}^2 = \int_0^\infty \frac{|C|^2}{B^3} \rho^{2\ell+2} e^{-\frac{2}{n}\rho} d\rho \quad (6-26)$$

$$\text{ให้ } \omega = \frac{2}{n}\rho$$

$$\begin{aligned} \therefore \int_0^\infty r^n dr R_{n\ell}^2 &= \frac{|C|^2}{B^3} \left(\frac{n}{2}\right)^{2n+1} \int_0^\infty \omega^{2n} e^{-\omega} d\omega \\ &= \frac{|C|^2}{B^3} \left(\frac{n}{2}\right)^{2n+1} (2n)! = 1 \end{aligned}$$

$$|C|^2 = \left(\frac{B^3}{(2n)!}\right) \left(\frac{2}{n}\right)^{2n+1}$$

$$C = \left(\frac{8Z^3}{n^3 a_0^3 (2n)!}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2}{n}\right)^{n-1} \quad (6-27)$$

โดยเราสามารถใช้ความสัมพันธ์  $B = \frac{Z}{a_0}$

แทนค่า (6-27) ลงในสมการ (6-22) ได้ค่าฟังก์ชันคลื่น

$$R_{n,\ell} = \left(\frac{8Z^3}{n^3 a_0^3 (2n)!}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2Zr}{na_0}\right)^{n-1} e^{-\frac{Zr}{na_0}} \quad (6-28)$$

ทำให้ฟังก์ชันคลื่นของอะตอมคล้ายคลึงกับไฮโดรเจนมีฟังก์ชันคลื่นระดับที่ต่ำที่สุดเป็น

$$\Psi_{100} = R_{10} Y_0^0 = \frac{1}{(\pi)^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_0}} \quad (6-29)$$

ซึ่งฟังก์ชันคลื่นระดับต่ำที่สุดนี้ ไม่มีภาวะของอะตอมตามกลศาสตร์แผนเดิมเปรียบเทียบได้ เป็นคุณสมบัติอันเกิดจากการทำนายปรากฏการณ์ของอะตอมด้วยกลศาสตร์ควอนตัมเพียงอย่างเดียว

### 6.3 ทางโคจรของอิเล็กตรอนซึ่งเป็นรูปเปลือกไข่ตัด (ellipse)

เพื่อหาผลเฉลยของสมการ (6-17) โดยใช้อนุกรม เราอาจจะสมมติว่า

$$f = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \rho^k \quad (6-30)$$

$$f' = \sum_k k a_k \rho^{k-1} \quad (6-31)$$

$$f'' = \sum_k k(k-1) \rho^{k-2} \quad (6-32)$$

แทนค่าสมการ (6-30), (6-31) และ (6-32) ลงในสมการ (6-17)

$$\sum_k k(k-1) a_k \rho^{k-2} + \left[ \frac{2(\ell+1)}{\rho} - 2\epsilon^2 \right] \sum_k k a_k \rho^{k-1} + \frac{2}{\rho} (1 - \epsilon^2 \ell - \epsilon^2) \sum_k a_k \rho^k = 0$$

หรือ 
$$\sum_k [k(k-1) + 2(\ell+1)k] a_k \rho^{k-2} + \sum_k \left[ -2\epsilon^2 k + 2(1 - \epsilon^2 \ell - \epsilon^2) \right] a_k \rho^{k-1} = 0$$

หรือ 
$$\sum_k [k(k+1) + 2k\ell] a_k \rho^{k-2} + \sum_k [2 - 2\epsilon^2(k+\ell+1)] a_k \rho^{k-1} = 0 \quad (6-33)$$

ขยับเทอมแรกของสมการ (6-33) ให้  $k-1 = k$

$$\sum_k \{ [(k+1)(k+2) + 2(k+1)\ell] a_{k+1} + [2 - 2\epsilon^2(k+\ell+1)] a_k \} \rho^{k-1} = 0 \quad (6-34)$$

เนื่องจากกำลังของ  $\rho$  เป็นอิสระเชิงเส้นต่อกัน ทำให้

$$[(k+1)(k+2) + 2(k+1)\ell] a_{k+1} + [2 - 2\epsilon^2(k+\ell+1)] a_k = 0 \quad (6-35)$$

จากสมการ (6-35) ทำให้เราอาจจะเขียนความสัมพันธ์ต่อเนื่องของสัมประสิทธิ์ได้ดังนี้

$$a_{k+1} = \frac{2[\epsilon^2(k+\ell+1) - 1]}{(k+1)(k+2\ell+2)} a_k \quad (6-36)$$

จะเห็นว่าอนุกรม (6-30) จะหยุดต่อเมื่อ

$$k + \ell + 1 = \frac{1}{\epsilon^2} \quad (6-37)$$



จากสมการที่ (6-18) เรากำหนดให้ เลขควอนตัมหลัก คือ

$$n = \frac{1}{\epsilon^2} = (k + \ell + 1) \quad (6-38)$$

$\ell$  คือ เลขควอนตัมทางโคจร (orbital quantum number) ส่วนค่า  $k$  นั้นคือ เลขควอนตัมรัศมี (radial quantum number) ซึ่งอาร์โนลด์ ซอมเมอร์เฟลด์ เป็นผู้คิดขึ้น

$$\left. \begin{aligned} \ell &= 0, 1, 2, 3, \dots \\ k &= 0, 1, 2, 3, \dots \\ n &= 1, 2, 3, 4, \dots \end{aligned} \right\} \quad (6-39)$$

จะเห็นว่าสมการ (6-20) ยังเป็นจริงคือ

$$\begin{aligned} E_n &= -\frac{m_0 Z^2 e^4}{2\hbar^2 n^2} = -R_V \frac{\hbar Z^2}{n^2} = -\frac{m_0 c^2}{2} \left( \frac{e^2}{\hbar c} \right)^2 \frac{1}{n^2}, Z = 1 \\ &= -\frac{1}{2} m_0 c^2 \alpha^2 \frac{1}{n^2} = -\frac{13.7}{n^2} \text{ eV} \end{aligned} \quad (6-40)$$

$\alpha$  คือ ค่าคงที่ไฟน์สตรัคเจอร์

ผลเฉลยในรูปของอนุกรมไม่ให้ภาพพจน์เชิงเรขาคณิตมากนัก ถ้าหากเราจะกลับไปพิจารณาสมการ (6-5) เสียใหม่ โดยกำหนดให้

$$\left. \begin{aligned} A &= -\frac{2m_0 E}{\hbar^2} > 0 \\ B &= \frac{m_0 Z e^2}{\hbar^2} > 0 \\ \rho &= 2\sqrt{A} r \end{aligned} \right\} \quad (6-41)$$

สมการ (6-5) จะกลายเป็น

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dr^2} R + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} R + \left( -A + \frac{2B}{r} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right) R &= 0 \\ \text{หรือ} \quad \frac{d^2}{d\rho^2} R + \frac{2}{\rho} \frac{d}{d\rho} R + \left( -\frac{1}{4} + \frac{B}{\sqrt{A}\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \right) R &= 0 \end{aligned} \quad (6-42)$$

สมการที่ให้ผลเฉลยแอสซิมโทต คือ

$$\begin{aligned} \text{ลิมิต} \quad & \left(\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{1}{4}\right)R = 0 \\ \rho \rightarrow \infty \\ \text{ดังนั้น} \quad & R_\alpha = e^{-\frac{\rho}{2}} \end{aligned} \quad (6-43)$$

$$\begin{aligned} \text{ลิมิต} \quad & \left(\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d}{d\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}\right)R = 0 \\ \rho \rightarrow 0 \\ \text{ดังนั้น} \quad & R_0 = \rho^\ell \end{aligned} \quad (6-44)$$

สมการ (6-42) อาจจะเขียนเสียใหม่ได้ดังนี้

$$\frac{d^2}{d\rho^2}(\rho R) + \left\{-\frac{1}{4} + \frac{B}{\rho\sqrt{A}} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}\right\}(\rho R) = 0 \quad (6-45)$$

เราจะสมมติผลเฉลยของสมการ (6-45) เป็น

$$\begin{aligned} \rho R &= \rho^{\ell+1} e^{-\frac{\rho}{2}} u \\ &= v u \end{aligned} \quad (6-46)$$

แทนสมการ (6-46) เข้าไปในสมการ (6-45)

$$u'' + 2u' \left(\frac{v'}{v}\right) + \left\{\frac{v''}{v} - \frac{1}{4} + \frac{B}{\rho\sqrt{A}} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}\right\}u = 0 \quad (6-47)$$

จากสมการ (6-46)

$$\ln v = -\frac{1}{2}\rho + (\ell+1)\ln \rho$$

$$\frac{v'}{v} = (\ln v)' = -\frac{1}{2} + \frac{\ell+1}{\rho}$$

$$v' = \left(-\frac{1}{2} + \frac{\ell+1}{\rho}\right)v \quad (6-48)$$

$$v'' = -\frac{(\ell+1)}{\rho^2}v + \left(-\frac{1}{2} + \frac{\ell+1}{\rho}\right)^2 v \quad (6-49)$$

แทนค่า (6-48) และ (6-49) ลงใน (6-47)

$$\rho u'' + [(2\ell+1) + 1 - \rho]u' + \left[\frac{B}{\sqrt{A}} - \ell - 1\right]u = 0 \quad (6-50)$$

จากสมการ (6-6) และ (6-38) และ (6-41)

$$-\frac{2m_0E}{\hbar^2} = A = \epsilon B^2 = \frac{B^2}{n^2}$$

$$\frac{B}{\sqrt{A}} = n \quad (6-51)$$

สมการ (6-50) อาจเขียนเสียใหม่ได้ดังนี้

$$\rho u'' + [(2\ell + 1) + 1 - \rho]u' + [n - (\ell + 1)]u = 0 \quad (6-52)$$

สมการ (6-52) คือ สมการดิฟเฟอเรนเชียลเชิงเส้นของลาแกร์ (associated Laguerre differential equation) ซึ่งมีผลเฉลย คือ

$$u = L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(\rho) \quad (6-53)$$

ดังนั้น ผลเฉลยของสมการที่ (6-5) ในรูปของเครือข่ายฟังก์ชันลาแกร์ก็คือ

$$R_{n\ell} = C_{n\ell} e^{-\frac{\rho}{2}} \rho^\ell L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(\rho) \quad (6-54)$$

โดยที่  $C_{n\ell}$  เป็นสัมประสิทธิ์ ซึ่งยังต้องหาค่า,  $\rho = \frac{2Zr}{na_0}$

เพื่อความสะดวกเราจะนิยามฟังก์ชันเครือข่ายลาแกร์ดังนี้<sup>6</sup>

$$L_p^s(\rho) = e^{+\rho} \rho^{-s} \frac{d^p}{d\rho^p} (\rho^{p+s} e^{-\rho}) \quad (6-55)$$

$$L_p^s(\rho) = \sum_{j=0}^p (-1)^{p+j} \rho^{p-j} \frac{p! (p+s)!}{j! (p-j)! (p+s-j)!} \quad (6-56)$$

เมื่อ  $\ell < n-1$ ,  $k \neq 0$  ทางโคจรของอิเล็กตรอนจะเป็นรูปเปลือกไข่ตัดตามยาว ความหนาแน่นของมวลอิเล็กตรอนจะเป็นดังนี้

$$D(\rho) = |C_{n\ell}|^2 \left(\frac{na_0}{2Z}\right)^2 \rho^{+\ell+2} e^{-\rho} (L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(\rho))^2 \quad (6-57)$$

<sup>6</sup> หนังสือเล่มอื่นจะนิยามอย่างอื่น ส่วนมากจะแตกต่างกันที่ค่าคงที่

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} D(\rho) = 0 = \lim_{\rho \rightarrow \infty} D(\rho)$$

และสัมประสิทธิ์  $C_{n\ell}$  หาได้จาก

$$\begin{aligned} \int_0^\infty r^2 D(r) dr &= 1 \\ &= |C_{n\ell}|^2 \left(\frac{na_0}{2Z}\right)^3 \int_0^\infty \rho^{2\ell+2} e^{-\rho} \left(L_k^{2\ell+1}(\rho)\right)^2 d\rho \end{aligned} \quad (6-58)$$

ใช้ทั้ง (6-55) และ (6-56) ใน (6-58)

$$|C_{n\ell}|^2 \left(\frac{na_0}{2Z}\right)^3 \int_0^\infty (-1)^k \rho \{ \rho^k - k(k+2\ell+1)\rho^{k-1} + \dots \} \frac{d^k}{d\rho^k} (e^{-\rho} \rho^{k+2\ell+1}) d\rho = 1$$

ด้วยการอินทิเกรตแยกส่วน (integration by part) จะเห็นว่าเทอมที่คงเหลือคือ

$$\begin{aligned} |C_{n\ell}|^2 \left(\frac{na_0}{2Z}\right)^3 \int_0^\infty e^{-\rho} [(k+1)! \rho^{2\ell+k+2} - k! k(2\ell+k+1) \rho^{2\ell+k+1}] d\rho &= 1 \\ |C_{n\ell}|^2 \left(\frac{na_0}{2Z}\right)^3 [(k+1)! (2\ell+k+2)! - k! k(2\ell+k+1) (2\ell+k+1)!] &= 1 \\ &= |C_{n\ell}|^2 \left(\frac{na_0}{2Z}\right)^3 [(n-\ell)! (n+\ell+1)! - (n-\ell-1)! (n-\ell-1) (n+\ell) (n+\ell)!] \\ &= |C_{n\ell}|^2 \left(\frac{na_0}{2Z}\right)^3 (n-\ell-1)! (n+\ell)! 2n \\ &= 1 \\ C_{n\ell} &= 2 \left(\frac{Z}{na_0}\right)^{\frac{3}{2}} \{n(n-\ell-1)! (n+\ell)!\}^{-\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (6-59)$$

$$R_{n\ell}(r) = \left(\frac{Z}{na_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left\{ \frac{4}{n(n-\ell-1)! (n+\ell)!} \right\}^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2Zr}{na_0}\right)^\ell e^{-\frac{Zr}{na_0}} L_{n-\ell-1}^{2\ell+1} \left(\frac{2Zr}{na_0}\right) \quad (6-70)$$

จากคำนิยามของ  $R_{n\ell}(r)$  จะเห็นได้ว่า ค่าคาดหวังของ  $r^{-\nu}$  อาจหาได้ดังนี้

$$\begin{aligned}\langle r^{-\nu} \rangle &= \langle n\ell m | r^{-\nu} | n\ell m \rangle \\ &= \langle n | r^{-\nu} | n \rangle \\ &= \int_0^\infty R_{n\ell}^2(r) r^{-\nu+2} dr\end{aligned}\quad (6-71)$$

แทนค่าสมการ (6-70) ลงใน (6-71) แล้วใช้ฟังก์ชันเครือข่ายลาแกร์จากสมการ (6-55) และ (6-56) ดังนี้

$$\begin{aligned}\langle r^{-\nu} \rangle &= |C_{n\ell}|^2 \left(\frac{na_0}{2Z}\right)^3 \left(\frac{na_0}{2Z}\right)^{-\nu} \int_0^\infty \rho^{-\nu+1} (-1)^k \left\{ \rho^k - k(k+2\ell+1)\rho^{k-1} + \dots \right. \\ &\quad \left. + (-1)^{k-2} \frac{k(k-1)(2\ell+k+1)!}{2!(2\ell+3)!} \rho^2 + (-1)^{k-1} \frac{k(2\ell+k+1)!}{(2\ell+2)!} \rho \right. \\ &\quad \left. + (-1)^k \frac{(2\ell+k+1)!}{(2\ell+1)!} \right\} \frac{d^k}{d\rho^k} (e^{-\rho} \rho^{k+2\ell+1}) d\rho\end{aligned}\quad (6-72)$$

ใช้วิธีอินทิเกรตแยกส่วน สำหรับค่า  $\nu = 1, 2, 3$  และ  $4$  ได้ค่าดังนี้

$$\left. \begin{aligned}\langle r^{-1} \rangle &= \left(\frac{Z}{a_0}\right) \frac{1}{n^2} \\ \langle r^{-2} \rangle &= \left(\frac{Z}{a_0}\right)^2 \frac{1}{n^3 \left(\ell + \frac{1}{2}\right)} \\ \langle r^{-3} \rangle &= \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \frac{1}{n^3 \ell \left(\ell + \frac{1}{2}\right) (\ell + 1)} \\ \langle r^{-4} \rangle &= \left(\frac{Z}{a_0}\right)^4 \left(\frac{1}{2n^5}\right) \frac{3n^2 - \ell(\ell + 1)}{\left(\ell - \frac{1}{2}\right) \ell \left(\ell + \frac{1}{2}\right) (\ell + 1) \left(\ell + \frac{3}{2}\right)}\end{aligned}\right\} \quad (6-73)$$

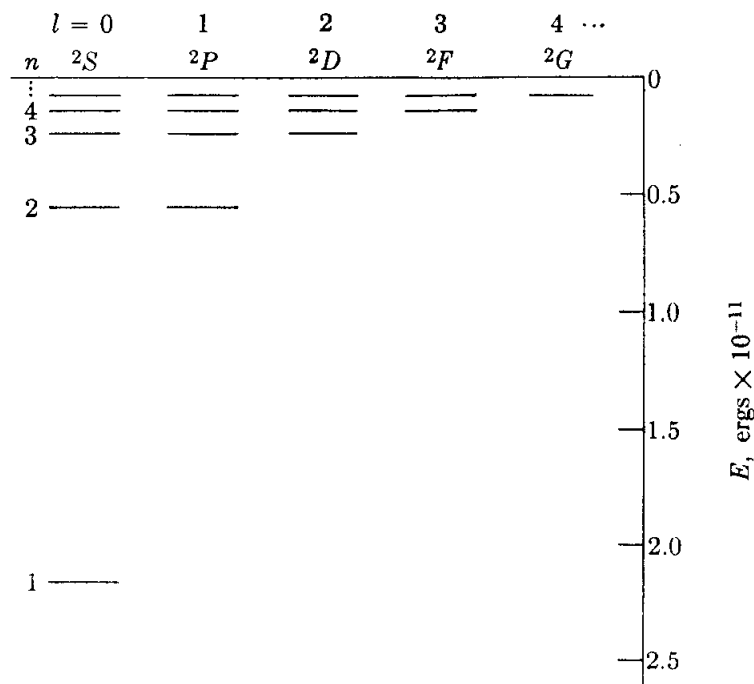
ข้อพึงสังเกตในการคำนวณสมการชุด (6-73) มีดังนี้  $\langle r^{-1} \rangle$  เราใช้เทอมกำลังสูงสุดคือ  $\rho^k$  สำหรับ  $\langle r^{-2} \rangle$  เราใช้เทอมสุดท้ายคือ  $\rho^0$  เทอม  $\langle r^{-3} \rangle$  ใช้สองเทอมสุดท้ายในการหา  $\langle r^{-3} \rangle$  และ  $\langle r^{-4} \rangle$  เราสมมุติว่า  $\ell \neq 0$  สำหรับสถานะ  $s$  ( $\ell = 0$ ) เราต้องใช้อันตรกิริยาสัมผัส (contact interaction)

จะเห็นว่าเราได้ฟังก์ชันไอเกนซึ่งมีค่าพลังงานซ้ำกัน ดังนี้

สำหรับค่า  $l$  ใด ๆ เรามีฟังก์ชันซึ่ง  $m$  ต่างกันอยู่  $(2l+1)$  ฟังก์ชัน และแต่ละค่า  $n$  เรามีฟังก์ชันซึ่งค่า  $l$  แตกต่างกันอยู่  $n$  ค่า (ค่า  $l$  มีค่าจาก 0 ถึง  $n-1$ ) ดังนั้น จำนวนฟังก์ชันซึ่งมีค่าไอเกนซ้ำกัน แต่ละค่า  $E_n$  คือ

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2 \quad (6-74)$$

ค่าซ้ำกันของค่าไอเกน  $m$  เนื่องจากว่าสนามเป็นสนามมีทิศเข้าสู่ศูนย์กลาง ส่วนค่าซ้ำกันของค่าไอเกน  $l$  เนื่องจากสนามเป็นสนามคูลอมบ์



รูปที่ 4 ไดอะแกรมแสดงระดับพลังงานของไฮโดรเจน เลขควอนตัมหลัก ( $n$ ) แสดงไว้ทางซ้ายของรูป สัญลักษณ์สเปกตรัมของระดับพลังงานต่าง ๆ แสดงไว้ด้านบนของรูป

## 6.4 การเคลื่อนที่ของนิวเคลียส

ตลอดเวลาที่ผ่านมาเราสมมติว่า นิวเคลียสนั้นอยู่นิ่งโดยมีอิเล็กตรอนหมุนไปรอบ ๆ แต่ที่จริงแล้วนิวเคลียสก็เคลื่อนที่เหมือนกัน การเคลื่อนที่ของมันทำให้ระดับพลังงานของอะตอมเปลี่ยนแปลงไปเล็กน้อย ดังจะได้แสดงดังต่อไปนี้

$$H = \frac{1}{2m_0} p_0^2 + \frac{1}{2M_N} p_N^2 + V(|\bar{r}_0 - \bar{r}_N|) \quad (6-75)$$

$m_0$  และ  $M_N$  เป็นมวลของอิเล็กตรอนและมวลของนิวเคลียส  $\bar{r}_0$  และ  $\bar{r}_N$  แสดงตำแหน่งของอิเล็กตรอนและนิวเคลียสตามลำดับ  $V$  เป็นพลังงานศักย์ ขึ้นอยู่กับระยะทางระหว่างอิเล็กตรอนและนิวเคลียส ให้

$$\left. \begin{aligned} \bar{r} &= \bar{r}_0 - \bar{r}_N \\ \bar{R} &= \frac{m_0 \bar{r}_0 + M_N \bar{r}_N}{m_0 + M_N} \\ \mu &= \frac{m_0 M_N}{m_0 + M_N} \\ M &= m_0 + M_N \end{aligned} \right\} \quad (6-76)$$

จากสมการชุด (6-76) เราอาจจะแปลงจากชุดของพิกัด  $\bar{r}_0, \bar{r}_N, \bar{p}_0 = \frac{\hbar}{i} \nabla_0$  และ  $\bar{p}_N = \frac{\hbar}{i} \nabla_N$  ไปยังชุดของพิกัด  $\bar{r}, \bar{R}, \bar{p}_r = \frac{\hbar}{i} \nabla_r$  และ  $\bar{p}_R = \frac{\hbar}{i} \nabla_R$  โดยการใช้การแปลงในลักษณะดังนี้

$$\frac{\partial}{\partial x_0} \Psi = \frac{\partial \bar{r}}{\partial x_0} \cdot \nabla_r \Psi + \frac{\partial \bar{R}}{\partial x_0} \cdot \nabla_R \Psi \dots$$

ทำให้สมการคลื่นระบบอะตอมที่คล้ายกับไฮโดรเจนอาจจะเขียนได้เป็น

$$\left( \frac{1}{2\mu} p_r^2 + \frac{1}{2M} p_R^2 + V(r) - E \right) \Psi = 0 \quad (6-77)$$

จะเห็นว่าฟังก์ชันคลื่น  $\Psi = \Psi(\bar{r})\Psi(\bar{R})$  โดยที่

$$\Psi(\bar{R}) = \text{ค่าคงที่} e^{\frac{i\bar{p}_R \cdot \bar{R}}{\hbar}} \quad (6-78)$$

แทนผลเฉลย  $\Psi$  ลงในสมการ (6-77) แล้วหารตลอดด้วย  $\Psi(\bar{r})$

$$\left(\frac{1}{2\mu} p_r^2 + V(r) - E\right) \Psi(\bar{r}) = 0 \quad (6-79)$$

สมการ (6-79) คือ สมการคลื่นของอะตอมที่คล้ายคลึงกับไฮโดรเจน โดยที่  $m_0$  ถูกแทนด้วย  $\mu$

จากสมการที่ (6-20)

$$E_n = -\frac{Z^2 e^2 m_0^2}{2\hbar^2 n^2}$$

เราอาจจะเขียนเสียใหม่ได้ดังนี้

$$E_n = -\frac{Z^2 e^2 \mu^2}{2\hbar^2 n^2} \quad (6-80)$$

ทำให้ความถี่ของแสงซึ่งเปล่งออกมาเนื่องจากอิเล็กตรอนเปลี่ยนระดับชั้นเป็น

$$\frac{E_n - E_{n'}}{\hbar} = \frac{Z^2 e^2 \mu^2}{2\hbar^3} \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right) = \omega_{nn'} \quad (6-81)$$

### 6.5 อันตรกิริยาสปิน-ออร์บิต (Spin-Orbit Interaction)

ทฤษฎีควอนตัมของอะตอมคล้ายคลึงกับไฮโดรเจนและอะตอมของไฮโดรเจน เป็นทฤษฎีที่ไม่มี การประมาณเท่าที่เราได้หาผลเฉลยมาทั้งหมดสี่ตอนด้วยกัน รวมกับสนามซึ่งมีทิศเข้าหา ศูนย์กลางในบทที่ 4 แต่ผลของการทดลองพบว่า เส้นสเปกตรัมของไฮโดรเจนและธาตุแอลคาไลด์ (alkali elements) แตกออกเป็นคู่ ๆ ลักษณะการแตกออกเป็นคู่ ๆ นี้มีชื่อเรียกว่า ไลน์สตรัคเจอร์ (fine structure) อาร์โนลด์ ซอมเมอร์เฟลด์ ได้พยายามอธิบายโดยปรับปรุงทฤษฎีของบอร์เสียใหม่ โดยให้ความแปรปรวนของมวลอิเล็กตรอน เนื่องจากผลของความเร็วสัมพัทธ์ ผลการวิเคราะห์ของซอมเมอร์เฟลด์ ตรงกับข้อมูลที่ได้จากสเปกตรัมไฮโดรเจน และยังตรงกับข้อมูลที่ได้จากอะตอมของธาตุแอลคาไลด์ ซึ่งทำให้เป็นที่สงสัยเพราะความเร็วของอิเล็กตรอนในอะตอมของธาตุแอลคาไลด์นั้นเชื่อกันว่า ช้ากว่าความเร็วของอิเล็กตรอนในไฮโดรเจนมาก

ในปี ค.ศ. 1925 เกอต์สมีท และ อุเลนเบค (Goudsmit and Uhlenbeck) ได้เสนอทฤษฎีว่า ให้อิเล็กตรอนมีสปินซึ่งมีค่า  $\frac{1}{2}$  หน่วย และมีเลขควอนตัมแม่เหล็กสองค่า คือ  $\frac{1}{2}$  และ  $-\frac{1}{2}$  ทำให้อิเล็กตรอนมีพลังงานศักย์อันเนื่องมาจากทิศของสปินนั้น



เราจะไม่ใช่ทฤษฎีของดิรักซึ่งใช้คณิตศาสตร์สูงกว่าระดับที่เรากำลังศึกษาอยู่นี้มาก แต่จะใช้ทฤษฎีการรบกวนแทน

### 6.5.1 ความสัมพันธ์ระหว่างความถี่ของการหมุนควงและพลังงานของสปินเนื่องจากสนามแม่เหล็ก

ถ้า  $\mathbf{J}$  เป็นโมเมนตัมเชิงมุมหรือสปิน

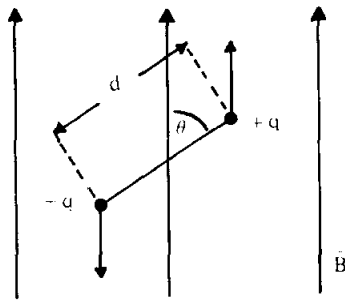
และ  $\bar{\mu}$  เป็นโมเมนต์แม่เหล็กของระบบนั้นอันเกิดจากประจุ  $q$  หมุนรอบพื้นที่  $A$  แล้ว

$$\bar{\mu} = \frac{q}{2m} \mathbf{J} \quad (6.82)$$

เมื่อ  $m$  เป็นมวลของประจุ  $q$  ถ้าหากมีสนามแม่เหล็ก  $\mathbf{B}$  อยู่ในบริเวณนั้นด้วย จะทำให้เกิดพลังงาน

$$\Delta U = -\bar{\mu} \cdot \mathbf{B} \quad (6.83)$$

ในขณะเดียวกันถ้าเราแทนโมเมนต์แม่เหล็กด้วยไดโพล (รูปที่ 5) เราก็อาจจะหาทอร์คได้ดังนี้



รูปที่ 5 ไดโพลซึ่งมีค่าเท่าโมเมนต์แม่เหล็กในสนามสม่ำเสมอ  $\mathbf{B}$

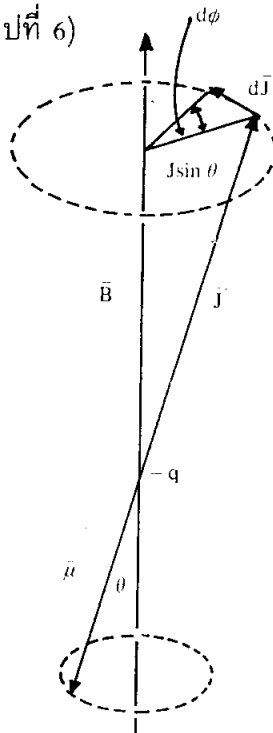
$$\begin{aligned} \mathbf{T} &= qB \frac{d}{2} \sin \theta + qB \frac{d}{2} \sin \theta \\ &= qBd \sin \theta = |\mu| B \sin \theta, \quad |\mu| : \text{ขนาดของโมเมนต์แม่เหล็ก} \end{aligned}$$

$$\text{หรือ} \quad \mathbf{T} = \bar{\mu} \times \mathbf{B} = \frac{q}{2m} \mathbf{J} \times \mathbf{B} \quad (6.84)$$

$$\text{แต่} \quad \mathbf{T} = \frac{d\mathbf{J}}{dt} \quad \text{ทำให้}$$

$$\frac{d\mathbf{J}}{dt} = \frac{q}{2m} \mathbf{J} \times \mathbf{B} \quad (h-85)$$

สำหรับในกรณีที่  $q$  เป็นลบเช่นประจุของอิเล็กตรอนแล้ว เราอาจจะเขียนลักษณะความเป็นไปของทอร์คได้ดังนี้ (รูปที่ 6)



รูปที่ 6 แบบของการเกิดขึ้นของทอร์คในกลศาสตร์แผนเดิม ซึ่งแสดงทั้งโมเมนตัมเชิงมุมและโมเมนต์แม่เหล็กในสนามแม่เหล็กสม่ำเสมอ ทอร์คที่เกิดขึ้นจะทำให้โมเมนตัมเชิงมุมหมุนควงรอบทิศของสนามแม่เหล็ก จากสมการที่ (6-85)

$$d\vec{J} = \frac{q}{2m} \vec{J} \times \vec{B} dt$$

และจากรูปที่ 6

$$\begin{aligned} d\phi &= \frac{dJ}{J \sin \theta} = \frac{q JB \sin \theta dt}{2m J \sin \theta} \\ &= \frac{q}{2m} B dt \\ \frac{d\phi}{dt} &= \frac{q}{2m} B = \omega_L \end{aligned}$$

เมื่อ  $\omega_L$  คือความถี่ของการหมุนควง หรือความถี่ของลาเมอร์ (Lamor frequency) ซึ่งเขียนสมการเวกเตอร์ได้ดังนี้

$$\vec{\omega}_L = \frac{q}{2m} \vec{B} \quad (6-86)$$

สำหรับอิเล็กตรอนแล้ว ถ้าสปินของอิเล็กตรอนเป็น  $S$  ประจุเป็น  $-q_e$

$$\text{โมเมนต์แม่เหล็ก : } \quad \vec{\mu} = -\frac{q_e}{m_0} \vec{S} \quad (6-87)$$

$$\text{พลังงาน : } \quad \Delta U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = \frac{q_e}{m_0} \vec{S} \cdot \vec{B} \quad (6-88)$$

$$\text{ความถี่ของการหมุนควง } \omega_L = \frac{q_e}{m_0} B \quad (6-89)$$

สมการที่ (6-88) และ (6-89) เป็นจริงสำหรับผู้สังเกตการที่อยู่นิ่งเมื่อเทียบกับอิเล็กตรอน แต่ค่าที่ได้จากการทดลองนั้นเป็นค่าที่ได้จากผู้สังเกตการที่อยู่นิ่งเมื่อเทียบกับนิวเคลียส ทำให้เราต้องเปลี่ยนกรอบอ้างอิง จากกรอบอ้างอิงที่อิเล็กตรอนอยู่นิ่งเป็นกรอบอ้างอิงที่นิวเคลียสอยู่นิ่ง

### 6.5.2 การหมุนควงของโทมัส (Thomas Precession)

การเปลี่ยนกรอบอ้างอิงทำให้มีความถี่ของการหมุนควงอันเนื่องมาจากสัมพัทธภาพ ความถี่นี้มีชื่อเรียกว่า ความถี่ของโทมัส (Thomas frequency) ซึ่งเราอาจจะหาได้ดังนี้

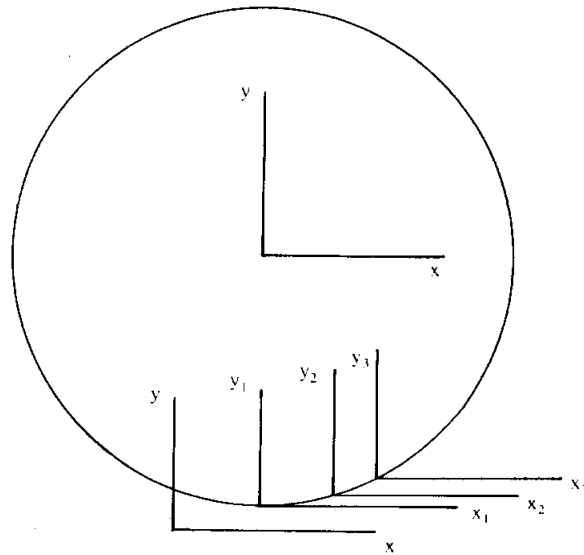
ให้  $S$  และ  $S'$  เป็นกรอบเฉื่อยสองกรอบ ให้แกน  $ox, oy$  และ  $oz$  ของ  $S$  ขนานกับแกน  $o'x', o'y'$  และ  $o'z'$  ของ  $S'$  เมื่อเวลา  $t = t' = 0$  ให้จุดกำเนิดของ  $S'$  ทับจุดกำเนิดของ  $S$  พอดี และให้  $S'$  เคลื่อนที่ด้วยความเร็วคงที่  $\vec{v} = (v, 0, 0)$  เทียบกับ  $S$  ให้เหตุการณ์อันหนึ่งแทนด้วยชุดพิกัด  $(x, y, z)$  ใน  $S$  เกิดขึ้นเมื่อเวลา  $t$  ให้เหตุการณ์และเวลาเดียวกันนี้เกิดขึ้นที่พิกัดและเวลา  $(x', y', z', t')$  ใน  $S'$  ดังนี้<sup>7</sup>

$$\left. \begin{aligned} x' &= \gamma(x - vt) \\ y' &= y \\ z' &= z \\ t' &= \gamma\left(t - \frac{vx}{c^2}\right) \end{aligned} \right\} \quad (6-90)$$

<sup>7</sup> Moller, C. The Theory of Relativity, 2<sup>nd</sup> ed., Delhi: Oxford University Press, p 37.

และถ้า  $\frac{dx}{dt} = u_x, \frac{dy}{dt} = u_y, \frac{dz}{dt} = u_z, \frac{dx'}{dt'} = u'_x, \frac{dy'}{dt'} = u'_y, \frac{dz'}{dt'} = u'_z$  ดังนั้น

$$\left. \begin{aligned} u'_x &= \frac{u_x - v}{1 - \frac{vu_x}{c^2}} \\ u'_y &= \frac{u_y}{\gamma \left(1 - \frac{vu_x}{c^2}\right)} \\ u'_z &= \frac{u_z}{\gamma \left(1 - \frac{vu_x}{c^2}\right)} \end{aligned} \right\} \quad (6-91)$$



รูปที่ 7 ลักษณะของพิภคซึ่งผู้สังเกตการที่อยู่หนึ่งเทียบกับ  $x_1, y_1$  สังเกตเห็น

ให้  $(x, y)$  เป็นพิภคซึ่งนิวเคลียสอยู่หนึ่ง เราจะสมมุติว่าอีเล็กตรอนอยู่หนึ่งเทียบกับผู้สังเกตการคนหนึ่งทีเวลา  $t_1$  เมื่ออีเล็กตรอนอยู่ที่  $(x_1, y_1)$  เมื่อเวลาต่อมาอีเล็กน้อยคือ เวลา  $t_2$  อีเล็กตรอนอยู่หนึ่งที  $(x_2, y_2)$  ไปตามลำดับ และให้ผู้สังเกตการซึ่งอยู่หนึ่งเมื่อเวลา  $t_1$  ทีพิภค  $(x_1, y_1)$  เห็นพิภค  $(x, y)$  และ  $(x_2, y_2)$  ขนานกับพิภค  $(x_1, y_1)$  ในขณะนั้น เราจะแสดงให้ เห็นว่า ผู้สังเกตการซึ่งอยู่หนึ่งเทียบกับ  $(x, y)$  จะสังเกตเห็นว่าแกน  $(x_2, y_2)$  หมุนไปเล็กน้อย เทียบกับ  $(x, y)$  และเขาจะเห็นว่าแกน  $(x_3, y_3)$  จะหมุนมากยิ่งขึ้นไปอีก และเมื่ออีเล็กตรอน

หมุนไปรอบ ๆ นิวเคลียส ผู้สังเกตที่อยู่หนึ่งเทียบกับนิวเคลียสจะสังเกตเห็นว่า อิเล็กตรอนหมุนควงรอบพิกัด  $(x, y)$  ในขณะที่ผู้สังเกตการซึ่งอยู่หนึ่งชั่วคราวของพิกัด  $(x_n, y_n)$  เห็นว่าพิกัด  $(x_{n+1}, y_{n+1})$  ขนานกับพิกัดของตน ให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ด้วยความเร็ว  $u$  เทียบกับนิวเคลียส ดังนั้น ระบบพิกัด  $(x, y)$  จะเคลื่อนที่ด้วยความเร็ว  $-u$  ทางทิศ  $-x_1$  เมื่อเทียบกับระบบพิกัด  $(x_1, y_1)$  ให้ผู้สังเกตซึ่งอยู่หนึ่งในระบบพิกัด  $(x_1, y_1)$  เห็นอิเล็กตรอนถูกเร่งด้วยความเร็ว  $\bar{a}$  ไปทางทิศของนิวเคลียส ซึ่งเป็นทิศ  $+y_1$  ถ้าช่วงของเวลา  $t_2 - t_1$  เป็นช่วงเวลาซึ่งเล็กมาก ๆ  $dt = t_2 - t_1$  ดังนั้น

$$d\bar{u} = \bar{a}(t_2 - t_1) = \bar{a}dt \quad (3-92)$$

$d\bar{u}$  จะเป็นความเร็วของระบบพิกัด  $(x_2, y_2)$  ซึ่งผู้สังเกตที่อยู่หนึ่งในระบบพิกัด  $(x_1, y_1)$  สังเกตเห็น ให้  $\bar{u}_2$  เป็นความเร็วของระบบพิกัด  $(x_2, y_2)$  ซึ่งผู้สังเกตการที่อยู่หนึ่งในระบบพิกัด  $(x, y)$  สังเกตเห็นจากสมการชุด (6-91) ( $\bar{u}_2 = \bar{u}'$ ,  $-\bar{v} = \bar{u}$ )

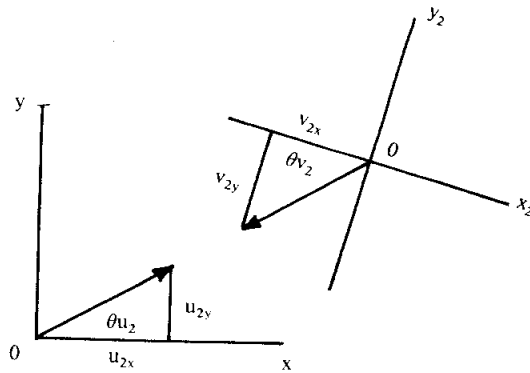
$$u_{2x} = \frac{du_x + u}{1 + u \frac{du_x}{c^2}} = \frac{0 + u}{1 + 0} = u$$

$$u_{2y} = \frac{du_y}{\gamma(1 - 0)} = du \left(1 - \frac{u^2}{c^2}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (6-93)$$

ในขณะเดียวกันผู้สังเกตการซึ่งอยู่หนึ่งในระบบพิกัด  $(x_2, y_2)$  จะสังเกตเห็นว่าระบบพิกัด  $(x_1, y_1)$  เคลื่อนที่ด้วยความเร็ว  $-d\bar{u} = (0, -du, 0)$  ให้  $\bar{v}_2$  เป็นความเร็วของระบบพิกัด  $(x, y)$  ซึ่งผู้สังเกตการซึ่งอยู่หนึ่งในระบบพิกัด  $(x_2, y_2)$  สังเกตเห็น ดังนั้นจากสมการชุด (6-91) ( $\bar{v}_2 = \bar{u}'$ ,  $+d\bar{u} = \bar{v}$ )

$$\left. \begin{aligned} v_{2x} &= \frac{-u \left(1 - \frac{(du)^2}{c^2}\right)^{\frac{1}{2}}}{1 - \frac{duu_y}{c^2}} = \frac{-u \left(1 - \frac{(du)^2}{c^2}\right)^{\frac{1}{2}}}{1 - 0} = -u \left(1 - \frac{(du)^2}{c^2}\right)^{\frac{1}{2}} \\ v_{2y} &= \frac{u_y - du}{1 - \frac{duu_y}{c^2}} = -du \end{aligned} \right\} \quad (6-94)$$

จะเห็นว่า  $|\vec{u}_2| = |\vec{v}_2|$  (รูปที่ 8)



รูปที่ 8 แสดงการหมุนของโทมัส (ขยายแสดงปรากฏการณ์เกินความจริง)

จะเห็นว่ามุม  $\theta_{u_2}$  ทำกับแนวแกน x ก็คือ

$$\theta_{u_2} = \frac{u_{2y}}{u_{2x}} = \frac{du \left(1 - \frac{u^2}{c^2}\right)^{\frac{1}{2}}}{u} \quad (6-95)$$

และมุมที่  $\theta_{v_2}$  ทำกับแนวแกน  $x_2$  ก็คือ

$$\begin{aligned} \theta_{v_2} &= \frac{v_{2y}}{v_{2x}} = -\frac{du}{u \left(1 - \frac{(du)^2}{c^2}\right)^{\frac{1}{2}}} \\ &= \frac{du}{u \left(1 - \frac{(du)^2}{c^2}\right)^{\frac{1}{2}}} \end{aligned} \quad (6-96)$$

$$\begin{aligned} \therefore d\theta &= \theta_{v_2} - \theta_{u_2} = \frac{du}{u \left(1 - \frac{(du)^2}{c^2}\right)^{\frac{1}{2}}} - \frac{du}{u \left(1 - \frac{u^2}{c^2}\right)^{\frac{1}{2}}} \\ &\cong \frac{du}{u} \left[1 - \left(1 - \frac{u^2}{c^2}\right)^{\frac{1}{2}}\right] \\ &\cong \frac{du}{v} \left[\frac{u^2}{2c^2}\right] \\ &= \frac{uadt}{2c^2} \end{aligned}$$

ถ้าให้  $\bar{\omega}_T$  เป็นขนาดของ  $\bar{\omega}_T$  ซึ่งเป็นความถี่ของโทมัส

$$\frac{d\theta}{dt} = \omega_T = \frac{ua}{2c^2}$$

จะเห็นว่าจากรูปที่ 8

$$\bar{\omega}_T = -\frac{1}{2c^2} (\bar{u} \times \bar{a}) \quad (6-97)$$

จากสมการ (6-97) เราอาจจะหาความเร่งในรูปของกฎของนิวตันดังนี้

$$\bar{a} = -\frac{q_c \bar{E}}{m_0}$$

ทำให้ 
$$\bar{\omega}_L = \frac{q_c}{2m_0 c^2} (\bar{u} \times \bar{E}) \quad (6-98)$$

ย้อนกลับไปสู่สมการ (6-89) ความถี่ของลาเมอร์อันเนื่องจากอิเล็กตรอนอยู่ในสนามแม่เหล็ก  $\bar{B}$  คือ

$$\bar{\omega}_L = \frac{g_c \bar{B}}{m_0}$$

แต่จากกฎของแอมแปร์

$$\bar{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\bar{i} \times \bar{r}}{r^3} \quad (6-99)$$

แต่เนื่องจากกระแส  $\bar{i} = -Zq_c \bar{u}$  แทนค่าลงไปใน (6-99)

$$\bar{B} = -\frac{\mu_0}{4\pi} Zq_c \frac{\bar{u} \times \bar{r}}{r^3}$$

จากกฎของคูลอมบ์  $\bar{E} = \frac{Zq_c \bar{r}}{4\pi \epsilon_0 r^3}$  แทนค่าลงไป

$$\bar{B} = -\mu_0 \epsilon_0 \bar{u} \times \bar{E} = -\frac{1}{c^2} \bar{u} \times \bar{E} \quad (6-100)$$

ทำให้ 
$$\bar{\omega}_L = \frac{q_c}{m_0} \bar{B} = -\frac{q_c}{m_0 c^2} \bar{u} \times \bar{E} \quad (6-101)$$

จากการที่เราแปลงจากพิกัดซึ่งอิเล็กตรอนอยู่นิ่ง ไปยังพิกัดที่นิวเคลียสอยู่นิ่ง ทำให้เราต้องเพิ่มความถี่ของโทมส์เข้าไป ทำให้การหมุนควงลัพท์ที่สังเกตได้เป็น

$$\begin{aligned}\bar{\omega} &= \bar{\omega}_l + \bar{\omega}_r \\ &= -\frac{q_e}{m_0 c^2} (\bar{u} \times \bar{E}) + \frac{q_e}{2m_0 c^2} (\bar{u} \times \bar{E}) \\ &= -\frac{1}{2} \frac{q_e}{m_0 c^2} (\bar{u} \times \bar{E})\end{aligned}\quad (6-102)$$

จากการเปรียบเทียบกันระหว่างสมการ (6-88), (6-89), (6-101) และ (6-102) ค่าของความถี่การหมุนควงลดลงครึ่งหนึ่งในการแปลงจากกรอบอ้างอิงซึ่งอิเล็กตรอนอยู่นิ่งไปยังกรอบอ้างอิงซึ่งนิวเคลียสอยู่นิ่ง อาจจะกล่าวได้ว่าการหมุนควงเป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนาม ดังนั้นการเปลี่ยนกรอบอ้างอิงจึงอาจถือได้ว่าทำให้ค่าความเข้มสนามลดลงครึ่งหนึ่ง ทำให้พลังงานลดลงครึ่งหนึ่งด้วย เนื่องจาก  $\Delta U = -\bar{\mu} \cdot \bar{B}$  เราจึงอาจจะเขียนสมการ (6-88) เสียใหม่ในกรอบอ้างอิงซึ่งนิวเคลียสอยู่นิ่งได้ดังนี้

$$\Delta U = \frac{1}{2} \frac{q_e}{m_0} \bar{S} \cdot \bar{B} \quad (6-103)$$

แต่เนื่องจากว่า  $-q_e \bar{E} = \bar{F} = -\frac{d}{dr} V(r) \frac{\bar{r}}{r}$  แทนค่าลงในสมการ (6-100)

$$\begin{aligned}\bar{B} &= -\frac{1}{c^2 q_e r} \frac{d}{dr} V(r) \bar{u} \times \bar{r} \\ &= \frac{1}{c^2 q_e m_0 r} \frac{d}{dr} V(r) \bar{L}\end{aligned}\quad (6-104)$$

เมื่อ  $\bar{L} = \bar{r} \times m_0 \bar{u}$  สมการที่ (6-103) จึงกลายเป็น

$$\Delta U = \Delta E_{s.o.} = \frac{1}{2m_0^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{d}{dr} V(r) \bar{L} \cdot \bar{S} \quad (6-105)$$



หมายเหตุ ค่าที่ได้ในสมการ (6-105) ตรงกับค่าที่คำนวณได้จากทฤษฎีของดิรัค สำหรับอะตอมที่คล้ายคลึงกับไฮโดรเจน

$$V(r) = -\frac{Zq_e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\frac{d}{dr}V(r) = \frac{Zq_e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

แทนค่า  $V(r)$  ในสมการ (6-105)

$$\Delta E_{\text{e.o.}} = \frac{Zq_e^2}{8\pi\epsilon_0 m_0^2 c^2} \frac{1}{r^3} \bar{L} \cdot \bar{S} \quad (6-106)$$

จากสมการที่ (6-84) จะสังเกตเห็นว่า พลังงานที่เปลี่ยนแปลงไปนี้เกิดจากทอร์ค อันเนื่องมาจากโมเมนต์แม่เหล็กของอิเล็กตรอนอยู่ในสนามแม่เหล็กของนิวเคลียสในตอนที่กำลังหาฟังก์ชันไอเกนของอะตอม เราไม่ได้คำนึงว่าอิเล็กตรอนมีโมเมนต์แม่เหล็กทำให้โมเมนต์เชิงมุม  $\bar{L}$  เป็นค่าคงที่ของระบบนี้ แต่เมื่อคำนึงถึงโมเมนต์แม่เหล็กของอะตอมแล้ว โมเมนต์เชิงมุม  $\bar{L}$  ก็ไม่เป็นค่าคงที่ของระบบนี้อีกต่อไป แต่ค่า  $L^2$  ยังคงเป็นค่าคงที่ของระบบนี้อยู่ ดังจะได้วิเคราะห์จากแฮมิลโทเนียนดังนี้ เมื่อรวมเอาพลังงานซึ่งได้จากเทอม  $\Delta E_{\text{e.o.}}$  เข้าแล้ว แฮมิลโทเนียนอาจจะเขียนได้ว่า

$$H = \frac{p^2}{2m_0} + V(r) + \frac{Zq_e^2}{8\pi\epsilon_0 m_0^2 c^2} \frac{1}{r^3} \bar{L} \cdot \bar{S}$$

เทอมแรกในแฮมิลโทเนียนเป็นตัวดำเนินการดิฟเฟอเรนเชียล เมื่อกระทำบนฟังก์ชันคลื่นแล้วจะได้ค่าคงที่คูณกับฟังก์ชันคลื่นนั้น เทอมที่สองเป็นฟังก์ชันของตัวแปร  $r$  ทำให้เราอาจจะเขียนแฮมิลโทเนียนในรูปที่สะดวกต่อการคำนวณได้ดังนี้

$$H = f(r) + g(r) \bar{L} \cdot \bar{S} \quad (6-107)$$

และเนื่องจาก

$$\left. \begin{aligned} J^2 &= L^2 + S^2 + 2\bar{L} \cdot \bar{S} \\ J &= \bar{L} + \bar{S} \end{aligned} \right\} \quad (6-108)$$

จะเห็นว่า  $\bar{L} \cdot \bar{S} = \frac{1}{2} (J^2 - L^2 - S^2)$  แทนค่าลงในสมการ (6-107)

$$H = f(r) + g(r) \frac{1}{2} (J^2 - L^2 - S^2) \quad (6-109)$$

$$\left. \begin{aligned} \text{ทำให้ } |L^2, \bar{L}\bar{S}| &= 0 \\ |S^2, \bar{L}\bar{S}| &= 0 \\ |J^2, \bar{L}\bar{S}| &= 0 \\ |L^2, J^2| &= 0 \\ |S^2, J^2| &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (6-110)$$

นอกจากนี้  $S^2, L^2$  ยังสับเปลี่ยนกันได้ ทำให้  $J^2, L^2$  และ  $S^2$  สับเปลี่ยนกันได้ทุกตัว และจะเห็นว่า  $J_z$  ก็สับเปลี่ยนได้กับ  $L^2$  และ  $S^2$  ทำให้ชุดของตัวดำเนินการ  $J^2, J_z, L^2$  และ  $S^2$  สับเปลี่ยนกันได้ ดังนั้น แอมมิลโทเนียนในรูป (6.109) จึงอาจมีฟังก์ชันคลื่นมีสถานะให้ได้ด้วยเลขควอนตัม  $n, j, j_z, l$  และ  $s$  ดังนั้นเราอาจจะเขียนแอมมิลโทเนียนเสียใหม่ได้ดังนี้คือ

$$H = \frac{p_r^2}{2\mu} - \frac{Zq_c^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{Zq_c^2}{8\pi\epsilon_0\mu^2 c^2} \frac{1}{r^3} (\bar{L}\bar{S})$$

$$\text{ให้ } V' = -\frac{Zq_c^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{Zq_c^2}{16\pi\epsilon_0\mu^2 c^2 r^3} (J^2 - L^2 - S^2)$$

$$H = \frac{p_r^2}{2\mu} + V' \quad (6-111)$$

เราใช้  $\mu$  แทน  $m_0$  เพื่อคิดรวมการเคลื่อนที่ของนิวเคลียส เราใช้นิยามของ  $\mu$  จาก (6-76) เทอม  $\Delta E_{s.o.}$  จะเป็นเทอมซึ่งเราใช้เป็นเทอมรบกวน การนับเทอมรบกวนเข้าเป็น  $V'$  ทำให้เราสามารถหาฟังก์ชันคลื่นชุดหนึ่ง ซึ่งเป็นทั้งฟังก์ชันคลื่นของ  $H_0 = \frac{p_r^2}{2\mu} - \frac{Zq_c^2}{4\pi\epsilon_0 r}$  และเป็นฟังก์ชันคลื่นของ  $\bar{L}\bar{S}$  ฟังก์ชันคลื่นชุดนี้คือ  $|nJM_l S = \frac{1}{2}\rangle$  เลขควอนตัม  $n$  จะเป็นตัวกำหนดพลังงานของระบบ  $E_n$  แต่ละ  $E_n$  จะมีฟังก์ชันไอเกนที่ซ้ำกันเนื่องจากค่าที่ต่างกันของเลขควอนตัม  $J, M_J$  และ  $L$  ดังนั้น ถ้าเราจะคิดพลังงานที่แตกต่างออกไป โดยใช้ทฤษฎีการรบกวน (perturbation theory) เราอาจจะเขียนแอมมิลโทเนียน ได้ดังนี้

$$\left. \begin{aligned} H &= H_0 + H' \\ H' &= \frac{Zq_c^2}{16\pi\epsilon_0\mu^2 c^2 r^3} (J^2 - L^2 - S^2) \end{aligned} \right\} \quad (6-112)$$

: เทอมรบกวน

$$|H'| \approx 10^{-4} \text{ eV}$$

แต่ที่จริงแล้วเราจำเป็นต้องใช้ทฤษฎีการรบกวน ชนิดที่มีฟังก์ชันไอเกนหลายฟังก์ชันของ  $H_0$  มีค่าไอเกนเท่ากัน แต่กรณีของ  $\Delta E_{s.o.}$  นี้เป็นกรณีพิเศษ เนื่องจากเทอมรบกวนไม่ทำให้มีการผสมกันของฟังก์ชันไอเกน ทำให้เราอาจจะใช้การหาพลังงานที่แตกต่างออกไป เช่นเดียวกับกับกรณีของทฤษฎีการรบกวน ซึ่งฟังก์ชันไอเกนของ  $H_0$  แต่ละฟังก์ชันมีค่าไอเกนแตกต่างกัน

$$\begin{aligned} \Delta E_{s.o.} &= \langle nJM_JLS | H' | nJM_JLS \rangle \\ &= \frac{Ze^2\hbar^2}{4\mu^2c^2} \langle \frac{1}{r^3} \rangle_{nl} \left\{ j(j+1) - \ell(\ell+1) - \frac{3}{4} \right\} \\ e^2 &= \frac{q_c^2}{4\pi\epsilon_0} \end{aligned} \quad (6-113)$$

แทนค่าสมการ (6-113) ด้วย  $\langle r^{-3} \rangle$  จากสมการชุด (6-73)

$$\Delta E_{s.o.} = \frac{Ze^2\hbar^2}{4\mu^2c^2} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^3 \frac{1}{n^3\ell(\ell+\frac{1}{2})(\ell+1)} \left\{ j(j+1) - \ell(\ell+1) - \frac{3}{4} \right\}$$

นอกจากนี้  $\left\{ j(j+1) - \ell(\ell+1) - \frac{3}{4} \right\} = \ell$  เมื่อ  $j = \ell + \frac{1}{2}$   
 $= -(\ell+1)$  เมื่อ  $j = \ell - \frac{1}{2}$  และ

$$\begin{aligned} \frac{\hbar}{\mu c} &= a_0\alpha \\ \Delta E_{s.o.} &= \left. \begin{aligned} &= \frac{\alpha^2 Z^2}{2n} \frac{\ell}{\ell(\ell+\frac{1}{2})(\ell+1)} |E_n| \quad \text{ถ้า } j = \ell + \frac{1}{2} \\ &= -\frac{\alpha^2 Z^2}{2n} \frac{(\ell+1)}{\ell(\ell+\frac{1}{2})(\ell+1)} |E_n| \quad \text{ถ้า } j = \ell - \frac{1}{2} \end{aligned} \right\} \quad (6-114) \end{aligned}$$

โดยที่  $|E_n| = \left( \frac{\mu Z^2 e^4}{2n^2 \hbar^2} \right)$

ในสมการ (6-114) จะเห็นว่ากรณีของ  $j = \ell + \frac{1}{2}$  นั้น มีค่า  $\ell$  ทั้งเศษและส่วน ค่า  $\ell$  ของเศษมาจาก  $j$  แต่ค่า  $\ell$  ของส่วนมาจาก  $\langle \frac{1}{r^3} \rangle_{nl}$  ค่า  $\langle \frac{1}{r^3} \rangle_{nl}$  นั้นเป็นอนันต์ เมื่อ  $\ell \rightarrow 0$

แต่ในขณะเดียวกัน ตัวดำเนินการ ( $\bar{L}\cdot\bar{S}$ ) ก็ให้ค่า  $\langle \bar{L}\cdot\bar{S} \rangle = 0$  ในลิมิตเดียวกัน เทอม  $\Delta E_{s.o.}$  จึงยังคงมีค่าที่นับได้ ดังนั้นโดยสรุปแล้ว

$$\begin{aligned} \Delta E_{s.o.} &= \frac{\alpha^2 Z^2}{2n} \frac{|E_n|}{(\ell + \frac{1}{2})(\ell + 1)} & j = \ell + \frac{1}{2}, \ell = 0, 1, 2, \dots, (n-1) \\ &= -\frac{\alpha^2 Z^2}{2n} \frac{|E_n|}{\ell(\ell + \frac{1}{2})} & j = \ell - \frac{1}{2}, \ell = 1, 2, \dots, (n-1) \end{aligned} \quad (6-115)$$

### 6.8 ค่าแก้เนื่องจากผลของสัมพัทธภาพสำหรับอะตอมซึ่งคล้ายคลึงกับไฮโดรเจน

ในอะตอม อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ด้วยความเร็วมาก จนมันมีความเร็วใกล้เคียงความเร็วของแสง ดังนั้นพลังงานทั้งหมดของอะตอมเมื่อเอาผลของสัมพัทธภาพเข้ามาเกี่ยวข้องด้วยก็คือ

$$E = m_0 c^2 \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{-1/2} + V(r) \quad (6-116)$$

$V(r)$  คือ พลังงานศักย์ของระบบ ถ้ากำหนดให้

$$\bar{p} = m_0 \bar{v} \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{-1/2}$$

$$(E - V)^2 = m_0^2 c^2 \frac{c^2}{\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)} = c^2 p^2 + (m_0 c^2)^2$$

$$\begin{aligned} E &= m_0 c^2 \left\{1 + \frac{p^2}{m_0^2 c^2}\right\}^{1/2} + V \\ &= m_0 c^2 + \frac{p^2}{2m_0} + V - \frac{p^4}{8m_0^3 c^2} \end{aligned} \quad (6-117)$$

เทอมแรกของสมการ (6-117) เป็นค่าคงที่ ไม่มีความหมายสำหรับความต่างระดับของพลังงาน เทอมที่สองและที่สาม เป็นตัวดำเนินการแฮมมิลโทเนียนสำหรับอะตอมคล้ายไฮโดรเจนซึ่งเราได้หาผลเฉลยมาแล้ว เทอมสุดท้ายเป็นตัวดำเนินการดิฟเฟอเรนเชียล ซึ่งจะให้ค่าคงที่เมื่อกระทำบนฟังก์ชันคลื่นใด ๆ ดังนั้นค่าแก้เนื่องจากผลลัพท์ของสัมพัทธภาพ อาจจะใช้ฟังก์ชันคลื่นชุดเดียวกับที่เราหา  $\Delta E_{s.o.}$  ได้ โดยมีแฮมมิลโทเนียนที่ไม่ถูกรบกวนคือ

$$H_0 = \frac{p_r^2}{2\mu} + V(r) = \frac{p_r^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{r} \quad \text{โดยที่}$$

$$\begin{aligned} H_0 |nJM_J L \frac{1}{2}\rangle &= E_n |nJM_J L \frac{1}{2}\rangle \\ &= \left( \frac{p_r^2}{2\mu} + V(r) \right) |nJM_J L \frac{1}{2}\rangle \end{aligned} \quad (6-118)$$

$$\begin{aligned} \text{กำหนดให้} \quad \Delta E_R &= -\frac{1}{8\mu^3 c^2} \langle nJM_J L \frac{1}{2} | p_r^4 | nJM_J L \frac{1}{2} \rangle \\ &= -\frac{1}{8\mu^3 c^2} \langle |p^4| \rangle_{n\ell} \end{aligned} \quad (6-119)$$

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้นจะเห็นว่า} \quad \langle |p^4| \rangle &= \int d\vec{r} \Psi_{nJM_J L \frac{1}{2}}^* p^4 \Psi_{nJM_J L \frac{1}{2}} \\ &= \int d\vec{r} (p^2 \Psi^*) (p^2 \Psi) \\ &= \int d\vec{r} \{2\mu(E_n - V(r))\Psi^*\} \{2\mu(E_n - V(r))\Psi\} \\ &= 4\mu^2 (E_n^2 - 2E_n \langle V \rangle_{n\ell} + \langle V^2 \rangle_{n\ell}) \end{aligned} \quad (6-120)$$

$$\begin{aligned} \text{โดยที่} \quad \langle V \rangle_{n\ell} &= Ze^2 \langle \frac{1}{r} \rangle_{n\ell} \\ \langle V^2 \rangle_{n\ell} &= Z^2 e^4 \langle \frac{1}{r^2} \rangle_{n\ell} \end{aligned}$$

จากสมการชุด (6-73)

$$\langle V \rangle_{n\ell} = \frac{Z^2 e^2}{a_0} \frac{1}{n^2} \quad (6-121)$$

$$\langle V^2 \rangle_{n\ell} = \frac{Z^4 e^4}{a_0^2} \frac{1}{n^3 (\ell + \frac{1}{2})} \quad (6-122)$$

แทนค่า (6-120) ลงใน (6-119) ได้

$$\begin{aligned}
 \Delta E_R &= -\frac{4\mu^2}{8\mu^3c^2} (E_n^2 - 2E_n \langle V \rangle_{n\ell} + \langle V^2 \rangle_{n\ell}) \\
 &= -\frac{1}{2\mu c^2} \left( E_n^2 - 2E_n \frac{Z^2 e^2}{a_0} \frac{1}{n^2} + \frac{Z^4 e^4}{a_0^2} \frac{1}{n^3(\ell + \frac{1}{2})} \right), E_n = -\frac{Z^2 e^2 \mu^2}{2\hbar^2 n^2} \\
 &= -\frac{1}{2\mu c^2} \left( E_n^2 - 2E_n \frac{Z^2 e^2}{a_0} \frac{1}{n^2} + E_n \frac{2\mu e^4 Z^2}{\hbar^2} \frac{1}{n(\ell + \frac{1}{2})} \right) \\
 &= -|E_n| \left( -\frac{3}{4} \frac{Z^2 e^2}{n^2 \hbar^2 c^2} + \frac{Z^2 e^4}{n \hbar^2 c^2} \frac{1}{(\ell + \frac{1}{2})} \right) \\
 &= -\frac{\alpha^2 Z^2}{4n^2} \left( \frac{4n}{\ell + \frac{1}{2}} - 3 \right) |E_n| \tag{6-123}
 \end{aligned}$$

### 6.7 ค่าแก้ันเป็นผลรวมเนื่องจากอันตรกิริยาสปิน-ออร์บิต และผลของสัมพัทธภาพรวมกัน

ให้  $\Delta E$  เป็นค่าแก้ันเป็นผลรวมเนื่องจากอันตรกิริยาสปิน-ออร์บิต และผลของสัมพัทธภาพรวมกัน ดังนั้น

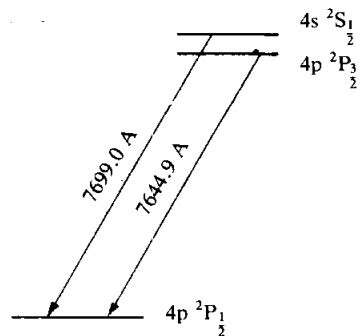
$$\Delta E = \Delta E_R + \Delta E_{s.o.}$$

จากสมการ (6.123) และ (6.115)

$$\begin{aligned}
 \Delta E &= -\frac{\alpha^2 Z^2}{4n^2} |E_n| \left( \frac{4n}{\ell + \frac{1}{2}} - 3 \right) + \begin{cases} \frac{\alpha^2 Z^2}{2n} \frac{|E_n|}{\left(\ell + \frac{1}{2}\right)(\ell + 1)}, & j = \ell + \frac{1}{2} \\ -\frac{\alpha^2 Z^2}{2n} \frac{|E_n|}{\ell \left(\ell + \frac{1}{2}\right)}, & j = \ell - \frac{1}{2} \end{cases} \\
 &= -\frac{\alpha^2 Z^2}{4n^2} |E_n| \begin{cases} \frac{4n}{\ell + 1} - 3, & j = \ell + \frac{1}{2} \\ \frac{4n}{\ell} - 3, & j = \ell - \frac{1}{2} \end{cases} \\
 \Delta E &= -\frac{\alpha^2 Z^2}{4n^2} |E_n| \left( \frac{4n}{j + \frac{1}{2}} - 3 \right) \tag{6-124}
 \end{aligned}$$

เมื่อ  $j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots, n - \frac{1}{2}$  ตามทิศของสปินซึ่งมีอยู่สองทิศ ทำให้ค่าไอเกนของสถานะ  $n$  คือ  $E_n$  ซึ่งมีค่า  $j$  ต่างกันแต่กออกจกกัน โดยเฉพาะทุก ๆ สถานะที่ไม่ใช่สถานะ  $S$  ( $\ell = 0$ ) จะแตกตัวออกเป็นสองระดับ เนื่องจาก  $j = \ell \pm \frac{1}{2}$  ดังนั้น ค่าความแตกต่างระหว่าง  $P_{\frac{3}{2}}$  ( $\ell = 1, j = \frac{3}{2}$ ) และ  $P_{\frac{1}{2}}$  ( $\ell = 1, j = \frac{1}{2}$ ) คือ

$$\Delta E_{P_{\frac{3}{2}} - P_{\frac{1}{2}}} = \frac{2n\alpha^2 Z^2}{4n^2} |E_n| = \frac{\alpha^2 Z^2}{2n} |E_n|$$



รูปที่ 8 แสดงระดับพลังงานของโปแตสเซียม ซึ่งทำให้เกิดแสงสังเกตได้เมื่อมีการเปลี่ยนระดับพลังงานจากสถานะ P ไปสู่สถานะ S