

บทที่ 1

บทนำ

รูปลักษณะของอะตอมที่ง่ายที่สุดที่สามารถคำนวณหาชั้นพลังงานต่างๆ (Energy levels) ได้ถูกต้องแม่นยำคือไฮโดรเจน อะตอมเหล่านี้ประกอบด้วยนิวเคลียสที่มีประจุ $+Ze$ และอิเล็กตรอนเพียงตัวเดียวกระทำอันตรกิริยา (interaction) ต่อกันเป็นไปตามกฎของคูลอมบ์ (Coulomb law) ในสนามศูนย์กลาง (central field) สำหรับอะตอมแอลคาไล อาจจะคิดได้อย่างเดียวกัน โดยถือว่านิวเคลียสอิเล็กตรอนตัวเดียววิ่งอยู่ในสนามศูนย์กลางที่ไม่เป็นคูลอมบ์ ซึ่งได้พิจารณาจากนิวเคลียสและผลเฉลี่ยของอิเล็กตรอนอื่นๆ

การศึกษาเกี่ยวกับการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในสนามศูนย์กลางของอะตอมในก๊าซหรือในโลหะ โดยทั่วไปเราต้องคำนึงถึงพลังงานศักย์ (potential energy) ของอะตอม นั้นเป็นสำคัญ เนื่องจากพลังงานศักย์มีค่าไม่คงที่ขึ้นกับระยะทาง r ที่อนุภาคห่างกันมากน้อยเพียงไร เราเขียนได้เป็น $v(r)$ สำหรับอะตอมไฮโดรเจนซึ่งมีนิวเคลียสและอิเล็กตรอนเพียงตัวเดียว โดยที่นิวเคลียสมีประจุบวก ($+e$) และอิเล็กตรอนมีประจุลบ ($-e$) ดังนั้นค่าพลังงานศักย์เราสามารถเขียนได้เป็นแบบคูลอมบ์คือ $v(r) = -\frac{e^2}{r}$ นำค่านี้ไปคำนวณหาเวฟฟังก์ชัน (wave function) และระดับพลังงานต่างๆของอิเล็กตรอนโดยใช้สมการชโรดิงเงอร์ (Schrödinger equation) ได้ค่าถูกต้องตรงกับผลการทดลอง แต่เมื่ออะตอมที่หนักขึ้นความยุ่งยากในการคำนวณมีมากขึ้น และผลการคำนวณได้ค่าผิดพลาดมากขึ้นด้วย การคิดพลังงานศักย์เป็นแบบคูลอมบ์จึงไม่ได้ผล ดังนั้นจึงมีผู้พยายามคิดหาวิธีการประมาณ (approximation) แบบต่างๆขึ้น เพื่อที่ใช้คำนวณหาพลังงานศักย์ของอะตอมต่างๆให้ถูกต้องและไม่ยุ่งยากมากนัก มีวิธีการประมาณหลายแบบดังนี้



1.1) การประมาณแบบโทมัส-เฟอร์มี (Thomas-Fermi Approximation)

ประมาณปี ค.ศ. 1928 โทมัส¹ และเฟอร์มี² ต่างได้อาศัยความคิดจากการประมาณอิเล็กตรอนอิสระ (free electron approximation) มาประยุกต์ใช้กับระบบอิเล็กตรอนหลายตัว (many-electron system) ที่มีพลังงานศักย์ของอิเล็กตรอนไม่คงที่ และได้ปรับปรุงการคำนวณโดยอาศัยการแจกแจงประจุ (charge distribution) ของอะตอมหนักๆ หรือโมเลกุลและของแข็ง

สำหรับกาชอิเล็กตรอนอิสระที่มีปริมาตร v จำนวนปริมาตรเล็กๆ dK ของระวางที่ K (K -space) เมื่อ K เป็นเวฟเวกเตอร์ (wave vector) ประกอบด้วย $v dK / 8\pi^3$ สถานะวงโคจร (orbital state) แต่ละสถานะวงโคจรมีอิเล็กตรอนได้ 2 ตัว ดังนั้นจะมีอิเล็กตรอน $2v dK / 8\pi^3$ ตัวอยู่ในทำนองเดียวกันเมื่อพิจารณาระวางที่โมเมนตัม (momentum) หรือระวางที่ P (P -space) คล้ายกับระวางที่ K โดยที่โมเมนตัม P ของอิเล็กตรอนอิสระกำหนดเป็น $P = \hbar K$ จำนวนปริมาตรเล็กๆ dP จะมีอิเล็กตรอน $2v dP / 8\pi^3 \hbar^3$ ตัว ส่วนจำนวนอิเล็กตรอนทั้งหมดเป็น N ที่จะมีอยู่ได้ของระวางที่ P ที่เป็นทรงกลมมีรัศมี P_0 เมื่อ $P_0 = \hbar K_0$ ที่จุดศูนย์กลางของอะตอมเป็น

$$N = \frac{2v}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{P_0} 4\pi P^2 dP$$
$$= \frac{8\pi v}{3\hbar^3} P_0^3$$

ให้ n เป็นจำนวนอิเล็กตรอนต่อหน่วยปริมาตร จะได้

$$n = \frac{8\pi}{3\hbar^3} P_0^3$$

การประมาณแบบโทมัส-เฟอร์มีได้สมมติว่าความล้มเหลวจะเป็นจริงสำหรับสถานะต่ำสุด

¹L.H. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Soc., 23, (1927) p.542.

²E. Fermi, Z. f. Phys., 48, (1928) p.550.

(ground state) คือเมื่ออิเล็กตรอนไม่ใช้อิสระ และความหนาแน่นอิเล็กตรอน (electron density) และโมเมนตัมมากที่สุด P_0 เป็นฟังก์ชันของตำแหน่งเวกเตอร์ (position vector) r ดังนั้น

$$n(r) = \frac{8\pi P_0^3(r)}{3h^3} \quad (1.1.1)$$

ถ้าเราให้ $-eV(r)$ คือพลังงานศักย์ของอิเล็กตรอน เนื่องจากสนามของการแจกแจงประจุไฟฟ้าของนิวเคลียส (nuclei) ทั้งหมด และ $-eV_0$ เป็นพลังงานทั้งหมด (total energy) ของอิเล็กตรอนจะได้ความสัมพันธ์ดังนี้

$$-eV_0 = \frac{P_0^2(r)}{2m} - eV(r)$$

$$\text{หรือ } P_0(r) = \left[2me(V - V_0) \right]^{\frac{1}{2}}$$

แทนค่าในสมการ (1.1.1) จะได้

$$n(r) = \frac{8\pi}{3h^3} \left[2me(V - V_0) \right]^{\frac{3}{2}} \quad (1.1.2)$$

เมื่อ V_0 มีค่าคงที่ไม่ขึ้นกับ r และ $-eV_0$ เป็นระดับพลังงานสูงสุดที่อิเล็กตรอนจะอยู่ได้ในสมการ (1.1.2) จะมีความหมายคือเมื่อ $V > V_0$ นั่นคือพลังงานศักย์ $-eV$ มีค่าต่ำกว่าค่าพลังงานสูงสุด $-eV_0$ ของอิเล็กตรอนใดๆ ดังนั้น $V(r)$ ต้องเป็นไปตามสมการของปัวส์ซอง (Poisson's equation) เมื่อความหนาแน่นประจุไฟฟ้าเป็น $-en(r)$ คือ

$$\nabla^2 V = 4\pi en \quad (1.1.3)$$

แทนค่า (1.1.2) ลงในสมการ (1.1.3) จะได้

$$\nabla^2 V = \frac{32\pi^2 e}{3h^3} (2me)^{\frac{3}{2}} (V - V_0)^{\frac{3}{2}}$$

$$\text{เมื่อ } \nabla^2 V = \mu (V - V_0)^{\frac{3}{2}} ; \quad \mu = \frac{32\pi^2 e}{3h^3} (2me)^{\frac{3}{2}} \quad (1.1.4)$$

สมการ (1.1.4) เป็นเพียงสมการพื้นฐานของทฤษฎีโทมัส-เฟอร์มีเท่านั้น

ถ้าเราวางประจุ q ในกาซอิเล็กตรอนอิสระ ความเข้มข้นของอิเล็กตรอนที่อยู่ใกล้

กับประจุ q จะถูกรบกวน ในทางกลับกันสนามไฟฟ้าของประจุ q จะลดลงเนื่องจากความเข้มข้นของอิเล็กตรอนนั่นเอง เราอาจจะพูดได้ว่าประจุบวก q ถูกกำบัง (screened) ด้วยก๊าซอิเล็กตรอน ตอนต้นก่อนที่จะวางประจุ q ในก๊าซอิเล็กตรอนอิสระ ระบบจะประกอบด้วยการแจกแจงประจุอย่างสม่ำเสมอของประจุบวกและประจุลบที่เท่ากัน ประจุรวมจะเป็นศูนย์และศักย์ของอิเล็กตรอนจะเป็นศูนย์ทุกจุด เราให้

$$-eV_0 = \zeta_0 \quad (1.1.5)$$

ความหนาแน่นอิเล็กตรอนตอนแรกเป็น

$$n_0 = \frac{8\pi}{3h^3} (2m\zeta_0)^{\frac{3}{2}} \quad (1.1.6)$$

ถ้าระบบนี้ใหญ่มากเมื่อเราวางประจุ q เข้าไป การเปลี่ยนแปลงของ $-eV_0$ มีเพียงเล็กน้อย เราสามารถละทิ้งการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยนี้ได้ ถือว่า eV_0 มีค่าคงที่ เราให้ศักย์สุดท้ายเป็น $V(r)$ และศึกษาคูณย์กกลางอยู่ที่ประจุ q ความหนาแน่นอิเล็กตรอนสุดท้ายจะเป็น

$$\begin{aligned} n(r) &= \frac{8\pi}{3h^3} \left[2me \left(V + \frac{\zeta_0}{e} \right) \right]^{\frac{3}{2}} \\ &= n_0 \left(1 + eV \frac{1}{\zeta_0} \right)^{\frac{3}{2}} \end{aligned} \quad (1.1.7)$$

เมื่อ en_0 เป็นค่าคงที่ สมการของปัวส์ซองเขียนได้เป็น

$$\begin{aligned} \nabla^2 V &= 4\pi e(n - n_0) \\ \nabla^2 V &= 4\pi en_0 \left[\left(1 + eV \frac{1}{\zeta_0} \right)^{\frac{3}{2}} - 1 \right] \end{aligned} \quad (1.1.8)$$

ผลของการวางประจุ q ในก๊าซอิเล็กตรอนจะทำให้การกระจายความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเพิ่มขึ้นหรือลดลงขึ้นอยู่กับ q เป็นประจุบวกหรือประจุลบ

จากการสังเกตจะเห็นได้ว่า ก๊าซอิเล็กตรอนจะกำบังประจุ q ทำให้สนามที่ระยะห่างมากๆ เป็นศูนย์ แต่ที่ระยะใกล้กับประจุ q ผลการกำบัง (screening effect) นี้สามารถละทิ้งได้ ดังนั้นเงื่อนไขขอบเขตสำหรับ $V(r)$ คือ

$$\begin{aligned} V(r) &\sim 0 && \text{เมื่อ } r \longrightarrow \infty \\ V(r) &\sim \frac{q}{r} && \text{" } r \longrightarrow 0 \end{aligned} \quad (1.1.9)$$

ในสมการ (1.1.8) เมื่อ r มีค่าใหญ่ๆ $v(r)$ จะมีค่าน้อย ดังนั้นกำลังสองของ eV/ζ_0 มีค่าน้อยเมื่อเทียบกับหนึ่ง และสามารถกระจาย $(1 + eV/\zeta_0)^{3/2}$ แบบไบนอมิเยล (binomial) ได้ดังนี้

$$(1 + eV/\zeta_0)^{3/2} = 1 + \frac{3}{2} eV/\zeta_0$$

$$(1 + eV/\zeta_0)^{3/2} - 1 = \frac{3}{2} eV/\zeta_0$$

จากสมการ (1.1.8) จะได้

$$\nabla^2 v = \frac{6\pi e^2 n_0}{\zeta_0} v \tag{ 1.1.10 }$$

เนื่องจาก $v(r)$ มีการสมมาตรเชิงกลม (spherically symmetrical)

เขียนสมการ (1.1.10) ใหม่เป็น

$$\frac{d^2 v}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dv}{dr} = \frac{6\pi e^2 n_0}{\zeta_0} v \tag{ 1.1.11 }$$

รากของสมการ (1.1.11) ที่เป็นไปตามเงื่อนไขขอบเขต (1.1.9) สามารถเขียนได้เป็น

$$V(r) = \frac{q}{r} e^{-r/\lambda} \tag{ 1.1.12 }$$

เมื่อ λ เป็นบวกด้วย $= \left(\frac{\zeta_0}{6\pi e^2 n_0} \right)^{1/2} \tag{ 1.1.13 }$

ในสมการ (1.1.12) เรียกว่า ศักย์คูลอมบ์เชิงกำบัง (screened Coulomb potential) และ λ เรียกว่าระยะกำบัง (screening distance) เป็นระยะที่ทำให้ศักย์ลดลงเหลือประมาณเศษหนึ่งส่วนสามของศักย์เมื่อยังไม่ถูกกำบัง

1.2) การประมาณแบบกึ่งจัดเจน (Semi-Empirical Approximation)

หลังจากไฮเซนเบิร์ก¹ (Heisenberg) และชโรดิงเงอร์² (Schrödinger)

¹W. Heisenberg, Zeits. fur Phys., 33,(1925) p.765.
²E. Schrodinger, Ann. d. Phys., 79,(1926) p.361,734.

ได้พัฒนาวิชาควอนตัมเมคคานิกส์ (quantum mechanics) แล้ว ความยุ่งยากต่างๆ ในการคำนวณเวฟฟังก์ชัน และระดับพลังงานของอะตอมจึงมีน้อย และยังสามารถคำนวณความน่าจะเป็นการเปลี่ยนแปลงระดับหนึ่งสู่อีกระดับหนึ่ง (transition probability) ของอิเล็กตรอนได้ดี ไม่เพียงแต่ในไฮโดรเจนแม้ในอะตอมหนักได้เมื่อรู้พลังงานศักย์เท่านั้น ต่อมาเวนท์เซด³ (Wentzel) บริลโลน⁴ (Brillouin) และแควมเมอร์ส⁵ (Kramers) ต่างได้อาศัยสมการชโรดิงเงอร์ในหนึ่งมิติคำนวณและปรับปรุงกฎเก่าแก่ควอนไทเซชัน (quantization rules) ของบอร์⁶ (Bohr) และซอมเมอร์เฟลด์⁷ (Sommerfeld) ให้ถูกต้องมากขึ้น ส่วนวิธีการประมาณแบบ WKB (WKB approximation) จะพูดถึงในบทต่อไป

3
G. Wentzel, Z.f.Phys. 38, (1926)p.518.

4
H.A. Kramers, Z.f.Phys. 39, (1926)p.828.

5
L. Brillouin, J.de Phys. &, (1926)p.353.

6
N. Bohr, Phil.Mag. 26, (1913)p.1.

7
A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. 51, (1916)p.1.

ในปี ค.ศ. 1927 ซูกิอูระ⁸ (Sugiura) ได้ใช้กฎควอนไทเซชันของบอร์และ
 ซอมเมอร์เฟลด์ที่ได้ปรับปรุงแก้ไขแล้วคำนวณหาความน่าจะเป็นของการเปลี่ยนแปลงระดับ
 พลังงานของอะตอมไฮโดรเจน โดยใช้ค่าระดับพลังงานต่างๆที่ได้จากการทดลองในสมัยนั้น
 ส่วนพลังงานศักย์ทำได้โดยวิธีเขียนกราฟค่าพลังงานศักย์ให้สอดคล้องกับกฎควอนไทเซชันปรากฏว่า
 ให้ค่าดีมาก ต่อมาปี ค.ศ. 1929 โปรคอฟยิว⁹ (Prokofjew) ได้ศึกษาและคำนวณ
 ความน่าจะเป็นการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอะตอมไฮโดรเจน โดยทำตามวิธีของซูกิอูระ
 แต่ได้ปรับปรุงแก้ไขวิธีการหาพลังงานศักย์เสียใหม่ แทนที่จะเขียนกราฟตามอย่างซูกิอูระ
 โปรคอฟยิวได้หาพลังงานศักย์จากกฎควอนไทเซชันและคำนวณได้อยู่ในรูปของพาราโบลา
 โปรคอฟยิวได้สมมติให้อะตอมไฮโดรเจนมีรูปร่างคล้ายกับไฮโดรเจนคือ เนื่องจากอะตอม
 ไฮโดรเจนมีอิเล็กตรอน 11 ตัว และอิเล็กตรอน 10 ตัว อยู่ครบวงโคจรในพอดี ดังนั้นจะเหลือ
 เพียงตัวเดียววิ่งอยู่นอกสุด โดยการสมมติให้อิเล็กตรอนที่อยู่วงในนั้นรวมกับนิวเคลียสของ
 อะตอมกลายเป็นแกนกลาง (core) อันใหม่ ผลรวมของประจุเป็น +e ซึ่งจะคล้ายกับ
 อะตอมไฮโดรเจนนั่นเอง เมื่อไม่คิดถึงอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนในแกนกลางด้วยกันแล้ว
 เราตั้งข้อสังเกตได้ดังนี้

ก. ที่ระยะไกลๆจากนิวเคลียสสนามที่เกิดขึ้นเนื่องจากประจุของอิเล็กตรอนและแกนกลาง
 เท่านั้น ได้พลังงานศักย์เป็นแบบคูลอมบ์ คือ $v = -\frac{e}{r}$

ข. ภายในอะตอมที่ระยะใกล้ๆนิวเคลียส สนามเป็นแบบคูลอมบ์เหมือนกัน แต่ว่าประจุ
 ของนิวเคลียสเป็น +ze เมื่อ z คือจำนวนประจุนิวเคลียสของนิวเคลียส ดังนั้นพลังงานศักย์
 คือ $v = -\frac{ze^2}{r}$ เราได้เงื่อนไขขอบเขตสำหรับพลังงานศักย์ของไฮโดรเจนดังนี้

$$\begin{aligned}
 v &= -\frac{ze^2}{r} && \text{เมื่อ } r \rightarrow 0 \\
 &= -\frac{e^2}{r} && \text{" } r \rightarrow \infty
 \end{aligned}$$

⁸Y. Sugiura, "The Calculation of Transition Probabilities for the Principal Series of Sodium", Phil. Mag., S.7. 4, No.22, (1927) p.495.

⁹W.K. Prokofjew, "Berechnung der Zahlen der Dispersionsentren des Natriums", Zeits. fur Phys., 48 , (1929) p.255.

สำหรับโซเดียม $z = 11$ ส่วนช่วงระหว่างกลางหาค่าพลังงานตกโย้จากกฎควอนไทเซชันของบอร์และชอมเมอร์โพลด์ วิธีนี้ให้ค่าพลังงานตกโย้ที่มาก นำไปทดสอบค่าระดับพลังงานสถานะต่ำสุดผิดพลาดประมาณ 1% เท่านั้นจึงเป็นวิธีที่น่าสนใจมาก วิทยานิพนธ์นี้จึงมุ่งศึกษาวิธีดังกล่าวใช้กับอะตอมแอลคาไล อย่างละเอียดโดยเฉพาะ และได้ปรับปรุงความถูกต้องในการคำนวณให้ดีขึ้น

1.3) วิธีการประมาณแบบฮาร์ตรี¹ (Hartree Approximation method)

ในปี ค.ศ. 1928 ฮาร์ตรีได้ปรับปรุงทฤษฎีของระบบไม่ถูกรบกวน (unperturbed system) สำหรับสถานะต่ำสุดของอะตอมหลายอิเล็กตรอน โดยการแก้ปัญหาคสมการชโรดิงเงอร์ของระบบที่มีอิเล็กตรอน z ตัวเคลื่อนที่อย่างอิสระในศักย์รวมสมมาตรเชิงกลมได้อย่างถูกต้องก่อนที่จะพูดถึงวิธีของฮาร์ตรีในรูปทั่วไป เราจะพิจารณาวีธีที่ใช้กับอะตอมฮีเลียมซึ่งเป็นอะตอมแรกที่ใช้วิธีนี้ เนื่องจากอะตอมฮีเลียมมีอิเล็กตรอน 2 ตัว ดังนั้นเวฟฟังก์ชันรวมอย่างประมาณของฮีเลียมสามารถเขียนได้เป็น

$$\Psi(r_1, r_2) = \Psi_1(r) \Psi_2(r) \tag{1.3.1}$$

ในที่นี้ r_1, r_2 คือตำแหน่งของอิเล็กตรอนตัวที่ 1 และ 2 เมื่อคิดนิวเคลียสเป็นจุดศูนย์กลางฟังก์ชัน Ψ_1 ต้องเป็นไปตามสมการ

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{ze^2}{r_1} + v_1(r) \right] \Psi_1 = \epsilon_1 \Psi_1 \tag{1.3.2}$$

และฟังก์ชัน Ψ_2 เขียนได้ในแบบเดียวกัน อันที่จริงสำหรับสถานะต่ำสุดเรารู้ว่าฟังก์ชัน Ψ_1 และ Ψ_2 คือฟังก์ชันเดียวกัน ดังนั้นจะเหลือสมการจริงๆเพียงสมการเดียว ฮาร์ตรีได้เลือกฟังก์ชันศักย์ $v_1(r_1)$ เป็นพลังงานศักย์ของอิเล็กตรอนตัวที่ 1 ในสนามของการแจกแจงประจุเฉลี่ย (average charge distribution) หรือ เมฆประจุ (charge cloud) ของอิเล็กตรอนตัวที่ 2 เราอาจถือว่าการแจกแจงประจุเฉลี่ยของอิเล็กตรอนตัวที่ 2 คือประจรรวมซึ่งมีความหนาแน่นที่ตำแหน่ง r_2 เป็น $-e|\Psi_2(r_2)|^2$ และพลังงานศักย์ของอิเล็กตรอนตัวที่ 1 เนื่องจากปริมาตรประจุเล็กๆ dr เป็น $e^2|\Psi_2(r_2)|^2 dr_2/r_{12}$; r_{12} คือระยะห่างระหว่างอิเล็กตรอนตัวที่ 1 และอิเล็กตรอนตัวที่ 2 ดังนั้นพลังงานศักย์ของอิเล็กตรอนตัวที่ 1 เนื่องจากประจรรวมทั้งหมดคือ

¹D.R. Hartree, "The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field, I, II, III", Proc. Camb. Phil. Soc., 24, 89, 111, (1928)p.426

$$v_1(r_1) = e^2 \int \frac{|\Psi_2(r_2)|^2}{r_{12}} dr_2 \quad (1.3.3)$$

เราอาจให้ r_2 อยู่ที่ตำแหน่ง r ใดๆ และ r_{12} คือ $|\bar{r}_1 - \bar{r}|$ ดังนั้น

$$v_1(r_1) = e^2 \int \frac{|\Psi_2(r)|^2}{|\bar{r}_1 - \bar{r}|} dr \quad (1.3.4)$$

จากสมการ (1.3.3) แทนใน (1.3.2) จะได้

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{2e^2}{r_1} + e^2 \int \frac{|\Psi_2(r_2)|^2}{r_{12}} dr_2 \right] \Psi_1 = \epsilon_1 \Psi_1 \quad (1.3.5)$$

เพราะว่า Ψ_1 และ Ψ_2 เป็นฟังก์ชันที่เหมือนกันและต่างก็มีการสมมาตรเชิงกลม และ $v_1(r_1)$ ก็มีการสมมาตรเชิงกลมด้วย ดังนั้นสมการ (1.3.1) เขียนได้เป็น

$$\Psi(r_1, r_2) = \Psi(r_1) \Psi(r_2) \quad (1.3.6)$$

และสมการสำหรับ $\Psi(r)$ คือ

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{2e^2}{r} + e^2 \int \frac{|\Psi(r')|^2}{|\bar{r} - \bar{r}'|} dr' \right] \Psi = \epsilon \Psi \quad (1.3.7)$$

สมการนี้เป็นจริงเมื่อ Ψ ถูกทำให้ปกติ (normalized) แล้ว เราไม่สามารถคำนวณหาค่าไอเกนฟังก์ชัน (Eigen function) ของสมการ (1.3.7) ที่มีค่าไอเกน (Eigen value) ค่าสุดทั้งการอินทิเกรตแบบวิเคราะห์ (analytical integration) และการอินทิเกรตแบบเลขจำนวน (numerical integration) ได้ เพราะว่าพลังงานศักย์ขึ้นอยู่กับฟังก์ชัน Ψ ด้วย สมการชนิดนี้เรียกว่า สมการอินทิกรอ-ดิฟเฟอเรนเชียล (integro-differential equation) เราอาจแก้ปัญหานี้ได้โดยการใช้วิธีการประมาณต่อเนื่องกัน คือสมมติ Ψ ในสมการ (1.3.7) ให้มีรูปใกล้เคียงกับเวฟฟังก์ชันจริงๆ สมการ (1.3.7) จะกลายเป็นสมการโรตติงเจอร์แบบธรรมดาซึ่งสามารถแก้สมการได้ ผลที่ได้ค่า Ψ จะดีกว่าค่าที่เราสมมติครั้งแรก นำค่า Ψ ที่ได้ใหม่กลับแทนเข้าไปในสมการ (1.3.7) อีก ทำเช่นนี้หลายครั้งจนกระทั่งค่า Ψ ที่ได้ใหม่ไม่เปลี่ยนแปลง ค่า Ψ ที่ได้ก็จะเป็นค่าถูกต้อง วิธีการกระทำซ้ำนี้เราเรียกว่า วิธีเซลฟ-คอนซิสเทนท์ (self-consistent method)

เมื่ออะตอมมีอิเล็กตรอนมากขึ้นเป็น N ตัว แต่ละอิเล็กตรอนสมมติให้เคลื่อนที่อยู่ใน

สนามของนิวเคลียสและสนามเนื่องจากประจุรวมของอิเล็กตรอนตัวอื่นๆ พลังงานศักย์ที่ i สามารถเขียนได้เป็นผลบวกของสมการ (1.3.3)

$$V_i(r_i) = e^2 \sum_{j \neq i}^N \int \frac{|\Psi_j(r_j)|^2}{r_{ij}} dr_j \quad (1.3.8)$$

ดังนั้นสมการของฮาร์ตรีสำหรับอะตอมที่มีอิเล็กตรอน N ตัวสามารถเขียนได้เป็น

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} + e^2 \sum_{j \neq i}^N \int \frac{|\Psi_j(r_j)|^2}{r_{ij}} dr_j \right] \Psi_i(r_i) = \epsilon_i \Psi_i(r_i) \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (1.3.9)$$

ปัญหาในการแก้สมการ (1.3.9) เหมือนกับของอะตอมฮีเลียมต้อง ใช้วิธีเซลฟ์-คอนซิสเทนท์ เวฟฟังก์ชันก็คือ

$$\Psi = \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \dots \Psi_n(r_n) \quad (1.3.10)$$

เมื่อเวฟฟังก์ชันนี้ได้ถูกทำให้ปกติแล้ว ค่าพลังงานประมาณทั้งหมดเขียนได้เป็น

$$\begin{aligned} E &= \int \Psi^* H \Psi d\tau \\ &= \int \dots \int \Psi_1^*(r_1) \dots \Psi_n^*(r_n) \left[-\sum_{i=1}^N \left(\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \frac{Ze^2}{r_i} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_{j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \right] \Psi_1(r_1) \dots \Psi_n(r_n) dr_1 \dots dr_n \\ &= - \sum_{i=1}^N \int \Psi_i^*(r_i) \left(\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \frac{Ze^2}{r_i} \right) \Psi_i(r_i) dr_i \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_{j}^N \iint \Psi_i^*(r_i) \Psi_j^*(r_j) \frac{e^2}{r_{ij}} \Psi_i(r_i) \Psi_j(r_j) dr_i dr_j \quad (1.3.11) \end{aligned}$$

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_{j}^N \iint \frac{e^2}{r_{ij}} |\Psi_i(r_i)|^2 |\Psi_j(r_j)|^2 dr_i dr_j \quad (1.3.12)$$

จะเห็นว่าค่าพลังงานทั้งหมด ไม่ใช่ผลบวกของพลังงานของอิเล็กตรอนแต่ละตัว แต่ต้องลบด้วยค่าพลังงานอันตรกิริยาเฉลี่ยของอิเล็กตรอนทั้งหมด แม้ว่าวิธีของฮาร์ตรีจะให้เวฟฟังก์ชันสถานะค่าคู่โคดีของสมการ (1.3.10) แต่ก็ให้ค่าไม่ละเอียดในการคำนวณค่าพลังงาน เพราะว่าเป็นการคิดเวฟฟังก์ชันเกิดขึ้นจากอิเล็กตรอนเพียงตัวเดียว จึงไม่ใช่การประมาณเวฟฟังก์ชันทั้งหมดที่ดี

1.4) วิธีการประมาณแบบฮาร์ตรี-ฟ็อก (The Hartree-Fock Approximation Method)

วิธีนี้ได้อาศัยจากวิธีของฮาร์ตรีนั่นเองเพียงแต่เพิ่มเติมบางส่วนเข้าไป โดยที่ฟ็อก¹ คิดว่าควรจะคำนึงถึงสปินอิเล็กตรอน (electron spin) เข้าไปด้วย จากหลักการก็คิดกันเพาลี² (Pauli exclusion principle) ที่ว่า " จะไม่มีอิเล็กตรอนเกินกว่า 2 ตัวอยู่ในสถานะวงโคจรเดียวกันได้ " (not more than two electrons may occupy any orbital state) ดังนั้นอิเล็กตรอน 2 ตัวในวงโคจรในจะมีทิศของสปินต่างกัน เมื่ออิเล็กตรอนตัวในกระจายเวฟฟังก์ชันออกมาสู่อิเล็กตรอนตัวนอกสุด ถ้าสปินทั้งสองมีทิศสวนกัน เวฟฟังก์ชันจะกระจายทับกันได้ แต่ถ้าสปินมีทิศเดียวกันประจวบจะถูกผลักออกเป็นระยะขนาดหนึ่ง ดังนั้นเพื่อให้สมการของฮาร์ตรีถูกต้องขึ้นจึงต้องหักส่วนแย้ง (contribution) นี้ออก ซึ่งเรียกเทอมนี้ว่าเทอม " ปริวัฏ " (" exchange " term) สมการใหม่นี้เรียกว่าสมการฟ็อกหรือสมการฮาร์ตรี-ฟ็อกเขียนได้เป็น

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{r_1} + \sum_{j \neq i}^N e^2 \int \frac{\Psi_j^*(r_2) \Psi_j(r_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} dr_2 \right] \Psi_i(r_1) - e^2 \sum_{j \neq i}^N \int \frac{\Psi_j^*(r_2) \Psi_j(r_1) \Psi_i(r_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \Psi_i(r_1) = E \Psi_i(r_1) \quad (1.4.1)$$

พลังงานศักย์ที่มาจากเทอมปริวัฏจะมีค่าต่อเมื่อสปิน i เท่ากับสปิน j เท่านั้น การคำนวณสมการ (1.4.1) มีความยุ่งยากมากเนื่องจากเทอมปริวัฏมีฟังก์ชัน $\Psi_i(r_1)$ ทารอยู่ทำให้เทอมนี้มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วที่ระยะหนึ่ง สำหรับอะตอมเดี่ยวเราสามารถใช่วิธีเซลล์-คอนซิสเทนท์ของฮาร์ตรีและต้องเลือก $\Psi_i(r_1)$ เพื่อให้พลังงานทั้งหมด E มีค่าน้อยที่สุด ส่วนโลหะปัญหาที่มีความสลับซับซ้อนมากการคำนวณจึงต้องอาศัยการประมาณอย่างหยาบๆ

เนื่องจากความยุ่งยากในการคำนวณของสมการฮาร์ตรี-ฟ็อก คนส่วนใหญ่ยังคงนิยมใช้สมการของฮาร์ตรีคำนวณหาพลังงานและเวฟฟังก์ชันของอะตอมต่างๆมากกว่าใช้สมการฮาร์ตรี-ฟ็อก

¹V. Fock, " Approximate Methods for the Solution of Quantum-mechanical Many Body Problems ", Z.Phys., 61, (1930) p.126.

²W. Pauli, Zeits. fur Phys., 31, (1925) p.765.

1.5) การประมาณแบบฮาร์ทรี-ฟ็อก-สเลเตอร์

(Hartree-Fock-Slater Approximation)

สเลเตอร์¹ ได้ชี้ให้เห็นว่าความยุ่งยากในการคำนวณสมการฮาร์ทรี-ฟ็อกที่เกิดจากเทอมปริวิวิญนั้นสามารถปรับปรุงให้ง่ายขึ้นด้วยการนำเทอมปริวิวิญมาเฉลี่ย การเฉลี่ยเทอมปริวิวิญเป็นเพียงสามารถหลีกเลี่ยงการคำนวณเทอมอินทิกราลปริวิวิญ (exchange integrals) เท่านั้น การคำนวณยังมีความยุ่งยากอยู่แต่ให้ผลการคำนวณที่

ในวิชาไฟฟ้าสถิต ศักย์คูลอมบ์สามารถเขียนอยู่ในเทอมของความหนาแน่นประจุและศักย์ปริวิวิญ (exchange potential) ก็สามารถเขียนอยู่ในเทอมของความหนาแน่นประจุด้วยการเหมือนกัน เราสามารถสร้างศักย์ปริวิวิญเฉลี่ยแทนแต่ละศักย์ปริวิวิญเฉพาะ ดังนั้นกาชอโลกตรอนอิสระศักย์ปริวิวิญเฉลี่ยและความหนาแน่นประจุปริวิวิญ (exchange charge density) สามารถใช้แทนกันได้ และความหนาแน่นประจุเฉลี่ยมีค่าเท่ากับบวกหนึ่งประจุไฟฟ้า และที่ตำแหน่งของอิลกตรอนมีค่าเท่ากับขนาดของความหนาแน่นประจุทั้งหมดที่กระทำต่ออิลกตรอนนั้น ความหนาแน่นประจุปริวิวิญเฉลี่ยมีการสมมาตรเชิงกลมและจุดศูนย์กลางอยู่ที่ตำแหน่งของอิลกตรอนในกาชอโลกตรอนอิสระค่าศักย์ปริวิวิญเฉลี่ยเป็นสัดส่วนโดยตรงกับรากกำลังสามของความหนาแน่นประจุไฟฟ้า ให้ ρ คือความหนาแน่นประจุไฟฟ้ารวม ดังนั้นค่าศักย์ปริวิวิญอิลกตรอนอิสระเป็น

$$v^{\text{exch}}(\rho) = -6 \left[\frac{3}{8\pi} |\rho| \right]^{1/3} \quad (1.5.1)$$

ในที่นี้ระยะทางอยู่ในหน่วยของบอร์ (Bohr units) และพลังงานมีหน่วยเป็นริคเบิร์ก (Rydberg units) ที่ตำแหน่ง r โคจศักย์ปริวิวิญเฉลี่ยของกาชอโลกตรอนอิสระเขียนเป็น

$$v^{\text{exch}}(r) = -6 \left[\frac{3}{8\pi} |\rho(r)| \right]^{1/3} \quad (1.5.2)$$

ศักย์ปริวิวิญเฉพาะกลายเป็นฟังก์ชันของ $\rho(r)$ อย่างเดียวและปัญหาการคำนวณได้หลีกเลี่ยงอินทิกราลปริวิวิญ

1

J.C. Slater, Phys. Rev., 81, (1951)p.385.

สมการคลื่นฮาร์ตรี-ฟ็อค-สเลเตอร์ตามแนวรัศมี (the radial Hartree-Fock-Slater wave equations) สำหรับอะตอมอิสระหรือไอออนสามารถเขียนได้ดังนี้

$$\left[\frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V_0(r) \right] P_{nl}(r) = E_{nl} P_{nl}(r) \dots \quad (1.5.3)$$

เมื่อ $P_{nl}(r) = rR_{nl}(r)$ และ $V_0(r)$ เป็นผลบวกของศักย์คูลอมบ์นิวเคลียส (nuclear coulomb potential) และศักย์คูลอมบ์ไฟฟ้าทั้งหมดและศักย์ปริวัฏ

$$V_0(r) = -\frac{2Z}{r} - \frac{2}{r} \int_0^r \sigma(t) dt - 2 \int_r^\infty \frac{\sigma(t)}{t} dt - 6 \left[-\frac{3}{8\pi} \rho(r) \right]^{\frac{1}{3}}$$

Z คืออะตอมมิกนัมเบอร์ (atomic number) และ $\rho(r)$ คือความหนาแน่นประจุไฟฟ้าเฉลี่ยเชิงกลมทั้งหมดกำหนดเป็น

$$\rho(r) = (4\pi r^2)^{-1} \sigma(r) ; \sigma(r) = -\sum(nl) w_{nl} [P_{nl}(r)]^2 \quad (1.5.4)$$

$w_{nl} = 2(2l + 1)$ จ นวนอิเล็กตรอนทั้งหมดคือ $N = \sum(nl) w_{nl}$

P_{nl} คือเวฟฟังก์ชันตามแนวรัศมีที่ทำให้ปกติแล้ว $\int [P_{nl}(r)]^2 dr = 1$

n คือ เลขจำนวนควอนตัมหลัก (principal quantum number) $n = 1, 2, 3, \dots$

l คือ เลขจำนวนควอนตัมวงโคจร (orbital quantum number) $l = 0, 1, 2, 3, \dots$

ค่า l เทียบกับสถานะวงโคจรได้ดังนี้

1	0	1	2	3	4.....
สถานะวงโคจร	s	p	d	f	g.....

ดังนั้นเวฟฟังก์ชันเป็นของแต่ละสถานะ nl สัมพันธ์กับค่าพลังงานของแต่ละสถานะ nl ง่าย

1.6) วิธีคำนวณการวิจัย

วิทยานิพนธ์นี้ เรามุ่งศึกษาศักยภาพผลของอะตอมโซเดียม ในสนามศูนย์กลางด้วยวิธีการประมาณแบบกึ่งชัดเจน โดยอาศัยเทคนิคของโปรคอฟยิวและพยายามปรับปรุงการคำนวณให้ดีขึ้นโดยเฉพาะ ในบทนี้ เราได้กล่าวถึงวิธีการประมาณแบบต่างๆของการคำนวณหาพลังงานศักย์ของอะตอมหรือโมเลกุลที่มีอิเล็กตรอนเคลื่อนที่อยู่ในสนามศูนย์กลาง ส่วนในบทที่ 2 เราจะพูดถึงเฉพาะวิธีการประมาณ WKB อย่างละเอียด ซึ่งเป็น การประมาณเวฟฟังก์ชันของสมการชโรดิงเงอร์ โดยกระจายเวฟฟังก์ชันในรูปกำลังของ \hbar พูดถึงปัญหาการแก้มการที่ใกล้จุดหัวเลี้ยว (turning point) ซึ่งเป็นจุดที่ทำให้เวฟฟังก์ชันมีค่าอนันต์

จึงต้องพิจารณาพฤติกรรมที่ใกล้จุดหัวเลี้ยว และการต่อเนื่องของช่วงต่างๆ ที่ถูกแบ่งด้วยจุดหัวเลี้ยวนี้ หาสูตรการต่อเนื่องเพื่อให้เวฟฟังก์ชันใช้ได้ทุกๆ จุดทั้งระยะที่เป็นบวกและเป็นลบ จากสูตรการต่อเนื่องจะขมิปโตติกของการประมาณ WKB นี้จะนำไปสู่กฎของบอร์-ซอมเมอร์เฟลด์ ที่ถูกต้อง ก็ขึ้น

บทที่ 3 จะเป็นการหาศักย์ยังผลของอะตอมแอลคาไล ตามวิธีการของโปรคอฟยิว ซึ่งได้อาศัยจากกฎของบอร์-ซอมเมอร์เฟลด์ ส่วนค่าพลังงานทั้งหมดของอิลเลกตรอนแต่ละสถานะวงโคจร n_1 ของอะตอมโซเดียมโปรคอฟยิวใช้ข้อมูลจากชุกิอุระ ซึ่งเป็นค่าที่ได้จากการทดลองในสมัยนั้น และเปลี่ยน $v(r)$ เป็นรูปของ $q(\rho)$ ปรากฏว่าค่าพลังงานศักย์ $q(\rho)$ ทั้งหมด 7 ฟังก์ชันตามแต่ละวงโคจร n_1 รวมทั้งส่วนปลายทั้งสองด้วย พลังงานศักย์นี้เป็นที่ยอมรับกันทั่วไปเนื่องจากผิดพลาดเพียง 1% เท่านั้น แม้ว่าเราจะใช้ข้อมูลใหม่ของพลังงานแต่ละ n_1 ของอะตอมโซเดียมที่ได้จากสเลเตอร์¹ หรือเซอร์คูลาร์² ค่าแนวทางพลังงานศักย์อีกครั้ง ปรากฏว่าฟังก์ชันที่ได้ใหม่มีค่าใกล้เคียงกับของโปรคอฟยิว

จากการสังเกตการคำนวณพลังงานศักย์ โปรคอฟยิวได้คำนวณอย่างหยาบคือแต่ละช่วงของ 1 ต่างๆ มีการเหลื่อมล้ำกันอยู่ โปรคอฟยิวใช้ฟังก์ชัน $q(\rho)$ เพียงฟังก์ชันเดียวตลอดช่วงอินทิกราล ซึ่งอาจจะทำให้ฟังก์ชัน $q(\rho)$ ที่คำนวณได้ผิดพลาดไป ดังนั้นในบทที่ 4 จะพูดถึงการคำนวณฟังก์ชัน $q(\rho)$ อย่างละเอียด โดยแบ่งช่วงอินทิกราลออกเป็นช่วงๆ และใช้ฟังก์ชัน $q(\rho)$ ต่างกันในแต่ละช่วงนั้น ปรากฏว่าจากการคำนวณได้ฟังก์ชัน $q(\rho)$ ก็ขึ้น

บทที่ 5 จะเป็นการทดสอบฟังก์ชันของพลังงานศักย์ของโซเดียมที่คำนวณได้ในบทที่ 3 และบทที่ 4 โดยหาเวฟฟังก์ชันด้วยวิธีเลขจำนวนตามวิธีของฮาร์ตรี³

¹ J.C. Slater, "Quantum Theory of Atomic Structure", (Vol.1, New York: Mc.Graw-Hill Book Company, Inc. 1960, p.203).

² C.E. Moore, "Atomic Energy Level", (Vol. I, Washington 25, D.C. : U.S. Government Printing Office, (1949) p.89)

³ D.R. Hartree, "Numerical Analysis", (Oxford, 1955) or "The Calculation of Atomic Structures (New York: John Wiley & Sons, Inc. 1957, p.63).

และพลังงานที่สถานะต่ำสุดของอะตอมโซเดียม และพูดถึงวิธีการอินทิเกรตเวฟฟังก์ชันออกข้าง
นอกและการอินทิเกรตเข้าข้างในจนสามารถเชื่อมต่อกันได้อย่างสนิทเมื่อค่าพลังงานที่สมมติเป็น
ค่าถูกต้อง หนึ่งในการคำนวณต่างๆได้ใช้เครื่องคำนวณที่สามารถโปรแกรมได้ (programmable)
ของบริษัทฮิวเลตต์-แพคการ์ด (Hewlett-Packard) รุ่น HP-25 มีความสามารถในการ
คำนวณได้ 49 ฟังก์ชันในหนึ่งโปรแกรม มีความจำที่ใช้เก็บข้อมูลอยู่ 8 หน่วย (memories)
และสามารถคำนวณพร้อมกัน 4 ฟังก์ชัน

000822