

SCPY321 Atomic and Molecular Physics

“Two-Electron Atoms”

“system”

=

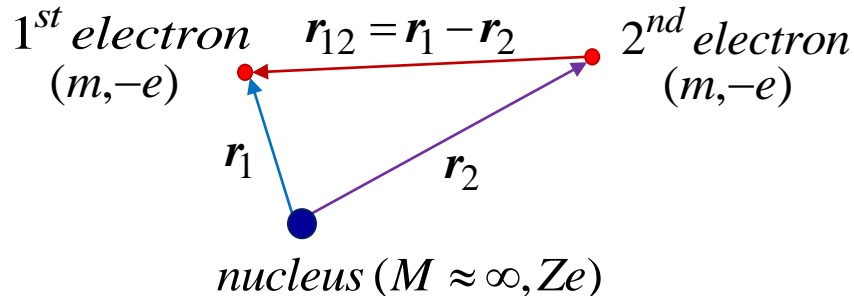
“nucleus”

+

“2 electrons”

(มวล M ประจุ $+Ze$)

(แต่ละตัวมี มวล m ประจุ $-e$)



ในกรณีที่ (i) “infinitely heavy nucleus” ($M \approx \infty \rightarrow$ nucleus “ไม่เคลื่อนที่”) และ (ii) คิด “เฉพาะ Coulomb interactions” ระหว่าง “nucleus” กับ “electrons 2 ตัว” จะได้ว่า “Hamiltonian ของระบบ” คือ

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r_1} - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r_2} + \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r_{12}}$$

โดย

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 = \text{“kinetic” energy ของ “}i^{\text{th}} \text{ electron”}$$

$$-\frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r_i} = \text{Coulomb “attractive” interaction ระหว่าง “}i^{\text{th}} \text{ electron” กับ “nucleus”}$$

$$+\frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r_{12}} = \text{Coulomb “repulsive” interaction ระหว่าง “1}^{\text{st}} \text{ electron” กับ “2}^{\text{nd}} \text{ electron”}$$

เนื่องจาก เรารู้ว่า “electron” มี “spin (intrinsic angular momentum)”

ดังนั้น

ใน “wavefunctions” จะต้อง มี “ส่วนที่มีบรรยาย spin” ด้วย

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r_1} - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r_2} + \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r_{12}}$$

เนื่องจาก Hamiltonian (i) ไม่ขึ้นกับ “เวลา” อย่างชัดเจน และ (ii) ไม่ขึ้นกับ “spin” ดังนั้น สามารถแยก “spatial (space)”, “spin” และ “time (temporal)” parts ได้

$$\Psi(q_1, q_2, t) = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \times \chi(1, 2) \times T(t)$$

โดยที่ (1) เขียน “ q_i ” แทน ทั้ง “spatial” และ “spin” coordinates ของ “ i^{th} electron”
 (2) $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ หาได้จากการแก้สมการ “time-independent” Schrödinger equation

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r_1} - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r_2} + \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r_{12}} \right] \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

(3) $\chi(1, 2)$ จะเป็น “linear combination” ของ $\chi_{sm_s}(i)$ และ (4)

$$T(t) = \exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right) = e^{-iEt/\hbar}$$

เนื่องจาก “two-electron atom” ประกอบด้วย “2 identical fermions” (2 electrons) [กับ “nucleus”] ดังนั้น “พฤติกรรม” ของ “electrons” (ใน atom) จะต้องเป็นไปตาม

“Pauli’s Exclusion Principle”

“identical fermions” (“half-integral spin”) ที่อยู่ใน “quantum system เดียวกัน” จะต้องมี “quantum numbers” ต่างกัน “อย่างน้อยหนึ่งตัว”
{ “แต่ละ quantum state” จะมี identical fermion ได้ “ตัวเดียว” }



“total wavefunction” ของ “identical fermion system” ต้องมีสมบัติ
“antisymmetric” ภายใต้ “การสลับ fermions ใดๆ”
(สลับทั้ง “spatial” และ “spin” coordinates)



“ผลคูณ” ของ “spatial part” กับ “spin part” ต้องมีสมบัติ “antisymmetric”



“ผลคูณ” ของ “spatial part” กับ “spin part” ต้องมีสมบัติ “antisymmetric”



จะมี “2 possible combinations” ของ “space part” และ “spin part” ที่ให้ “total wavefunctions” ที่มีสมบัติ “antisymmetric” ภายใต้ “การสลับ electrons”*

(1) “space symmetric” × “spin antisymmetric”

(2) “space antisymmetric” × “spin symmetric”



“Pauli’s Exclusion Principle” ทำให้เกิด
“coupling” ระหว่าง “space variables” กับ “spin variables”

* เนื่องจาก “temporal (time) part” จะ “ไม่เปลี่ยนแปลง” ภายใต้ “การสลับ electrons”
(สลับ “spatial” และ “spin” coordinates)
ดังนั้น ไม่ต้องคำนึงถึง “temporal (time) part”

“Spatial Wavefunctions, $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ ”

เนื่องจาก

Hamiltonian “ไม่เปลี่ยน (invariant)”

ภายใต้ “การสลับตำแหน่งใน space” ของ “electrons” (สลับ $\mathbf{r}_1 \leftrightarrow \mathbf{r}_2$)

$$H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r_1} - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r_2} + \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r_{12}} = H(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$$

ดังนั้น

“ $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ ” และ “ $\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = P_{12}\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ ” จะ satisfy “the same Schrödinger equation”

$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rightarrow$ “1st electron” อยู่ที่ตำแหน่ง “ \mathbf{r}_1 ” และ “2nd electron” อยู่ที่ตำแหน่ง “ \mathbf{r}_2 ”

“ P_{12} ” \equiv “Permutation” operator

{ “สลับ” ตำแหน่งใน “space” ของ “1st electron” และ “2nd electron” }

“Eigenvalues” ของ “Permutation Operator”

จาก

$$P_{12}\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$$

(นิยามของ “permutation operator”)

และ

$$P_{12}\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \lambda\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

(นิยามของ “eigenvalue equation”)

จะได้

$$\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = \lambda\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

“operate ซ้ำ” ด้วย “ P_{12} ” จะได้

$$P_{12}\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = P_{12}[\lambda\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)] = \lambda P_{12}\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \lambda^2\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

$$\lambda^2 = 1$$

นั่นคือ

$$\lambda = \pm 1$$

ในกรณีที่ $\lambda = +1$ จะได้

$$P_{12}\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = +\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

นั่นคือ “spatial wavefunction” จะมีสมบัติ “space-symmetric”

เขียนแทนด้วย “ $\psi_+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ ”

เรียก “states” ที่มี “space-symmetric wavefunction” ว่า “para states”

ในกรณีที่ $\lambda = -1$ จะได้

$$P_{12}\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = -\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

นั่นคือ “spatial wavefunction” จะมีสมบัติ “space-antisymmetric”

เขียนแทนด้วย “ $\psi_-(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ ”

เรียก “states” ที่มี “space-antisymmetric wavefunction” ว่า “ortho states”

“Spin Wavefunctions, $\chi(1,2)$ ”

“ S_i ” = “spin” ของ “ i^{th} electron”

S_{iz} = “z–component” ของ “spin” ของ “ i^{th} electron”

\therefore “ S_i ” เป็น “สมบัติเฉพาะ” ของ “ i^{th} electron” $\rightarrow [S_i, S_j] = 0$ สำหรับ $i \neq j$

“basic spin functions” ของ “ i^{th} electron” $\left\{ \begin{array}{l} \chi_{1/2,+1/2}(i) = \alpha(i) \rightarrow \text{“spin up”} \\ \chi_{1/2,-1/2}(i) = \beta(i) \rightarrow \text{“spin down”} \end{array} \right.$

“eigenvalue” ของ S_i^2 คือ $s_i(s_i + 1)\hbar^2 = \frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1)\hbar^2 = \frac{3}{4}\hbar^2$

eigenvalue ของ S_{iz} คือ $m_{li} = \pm (1/2)\hbar$

$S = S_1 + S_2$ = “total (electronic) spin”

$S_z = S_{1z} + S_{2z}$ = “z–component” ของ “total (electronic) spin”

$$S^2 = (S_1 + S_2) \cdot (S_1 + S_2) = S_1^2 + S_2^2 + 2S_1 \cdot S_2 = \frac{3}{2}\hbar^2 + 2S_1 \cdot S_2$$

“eigenvalues” ของ “ S^2 ” และ “ S_z ” คือ “ $S(S+1)\hbar^2$ ” และ “ $M_S\hbar$ ”

ในการบรรยาย “spin state/wavefunction” ของ “ระบบ” ที่ประกอบด้วย “2 electrons”

รูปแบบที่ “ง่ายที่สุด” คือ ใช้ “uncoupled representation”

(ระบุ “spin state” ของ “แต่ละ electron”) ซึ่งมี “spin wavefunctions” เป็น

$$\chi_1(1,2) = \alpha(1)\alpha(2) \text{ หรือ } (\uparrow\uparrow)$$

$$\chi_2(1,2) = \alpha(1)\beta(2) \text{ หรือ } (\uparrow\downarrow)$$

$$\chi_3(1,2) = \beta(1)\alpha(2) \text{ หรือ } (\downarrow\uparrow)$$

$$\chi_4(1,2) = \beta(1)\beta(2) \text{ หรือ } (\downarrow\downarrow)$$

อย่างไรก็ตาม uncoupled spin wavefunctions “ไม่เหมาะสม” ที่จะใช้บรรยาย “spin states” ของ “ระบบที่ประกอบด้วย identical particles”

ทั้งนี้เพราะ

“ $\chi_2(1,2)$ และ $\chi_3(1,2)$ ” จะ “ไม่มี definite parity”

$$P_{12}\chi_2(1,2) = P_{12}[\alpha(1)\beta(2)] = \alpha(2)\beta(1) = \chi_3(1,2) \neq \pm\chi_2(1,2)$$

$$P_{12}\chi_3(1,2) = P_{12}[\beta(1)\alpha(2)] = \beta(2)\alpha(1) = \chi_2(1,2) \neq \pm\chi_3(1,2)$$

ในขณะที่ “ $\chi_1(1,2)$ และ $\chi_4(1,2)$ ” จะ “มี definite parity” (“even” ทั้งคู่)

$$P_{12}\chi_1(1,2) = \chi_1(1,2) \text{ และ } P_{12}\chi_4(1,2) = \chi_4(1,2) \quad \}$$

นอกจากนี้ เราพบว่า (การบ้าน)

“ $\chi_1(1,2)$ และ $\chi_4(1,2)$ ” เป็น “simultaneous eigenfunctions” ของ “ S^2 ” และ “ S_z ”

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{จาก } S^2 \begin{Bmatrix} \chi_1 \\ \chi_4 \end{Bmatrix} = \left[\frac{3}{2}\hbar^2 + 2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \right] \begin{Bmatrix} \chi_1 \\ \chi_4 \end{Bmatrix} = 2\hbar^2 \begin{Bmatrix} \chi_1 \\ \chi_4 \end{Bmatrix} = S(S+1)\hbar^2 \begin{Bmatrix} \chi_1 \\ \chi_4 \end{Bmatrix} \end{array} \right.$$

{เขียน “eigenvalues” ของ “ S^2 ” เป็น “ $S(S+1)\hbar^2$ ”}

จะได้

“ $S = 1$ ” สำหรับทั้ง $\chi_1(1,2)$ และ $\chi_4(1,2)$

$$\text{และจาก } S_z \begin{Bmatrix} \chi_1 \\ \chi_4 \end{Bmatrix} = [S_{1z} + S_{2z}] \begin{Bmatrix} \chi_1 \\ \chi_4 \end{Bmatrix} = \hbar \begin{Bmatrix} \chi_1 \\ -\chi_4 \end{Bmatrix} = M_S \hbar \begin{Bmatrix} \chi_1 \\ \chi_4 \end{Bmatrix}$$

{เขียน “eigenvalues” ของ “ S_z ” เป็น “ $M_S \hbar$ ”}

จะได้

$M_S = +1$ สำหรับ $\chi_1(1,2)$ และ $M_S = -1$ สำหรับ $\chi_4(1,2)$ }

$$\text{ระลึกว่า } \mathbf{S}_i = \frac{1}{2}\hbar\boldsymbol{\sigma}_i \text{ เมื่อ } \sigma_{ix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_{iy} = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \text{ และ } \sigma_{iz} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

ในขณะที่ (การบ้าน)

“ $\chi_2(1,2)$ และ $\chi_3(1,2)$ ” เป็น “eigenfunctions” ของ “ S_z ” เท่านั้น
โดยจะ “ไม่” เป็น “eigenfunctions” ของ “ S^2 ”

{ นั่นคือ

$$S_z \begin{Bmatrix} \chi_2 \\ \chi_3 \end{Bmatrix} = [S_{1z} + S_{2z}] \begin{Bmatrix} \chi_2 \\ \chi_3 \end{Bmatrix} = 0 \begin{Bmatrix} \chi_1 \\ \chi_4 \end{Bmatrix} \rightarrow M_S = 0$$

และ

$$S^2 \begin{Bmatrix} \chi_2 \\ \chi_3 \end{Bmatrix} = \left[\frac{3}{2} \hbar^2 + 2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \right] \begin{Bmatrix} \chi_2 \\ \chi_3 \end{Bmatrix} = \hbar^2 \{ \chi_2 + \chi_3 \}$$

(“ไม่ใช่” eigenvalue equations)

}

เราสามารถหา “linear combinations” ของ “ $\chi_2(1,2)$ ” กับ “ $\chi_3(1,2)$ ” ที่มีสมบัติ

(i) มี “definite parity” (เป็น “eigenfunction” ของ “permutation operator”)

และ (ii) เป็น “simultaneous eigenfunctions” ของ “ S^2 ” และ “ S_z ”

$$\rightarrow \chi_{\pm}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \chi_2(1,2) \pm \chi_3(1,2) \} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(1)\beta(2) \pm \beta(1)\alpha(2) \}$$

$$P_{12}\chi_{\pm}(1,2) = \pm\chi_{\pm}(1,2)$$

“ $\chi_+(1,2)$ ” จะมี “parity” เป็น “even” ส่วน “ $\chi_-(1,2)$ ” จะมี “parity” เป็น “odd”

$$S^2 \begin{Bmatrix} \chi_+(1,2) \\ \chi_-(1,2) \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} 2\hbar^2 \chi_+(1,2) \\ 0 \end{Bmatrix} \rightarrow \begin{cases} S = 1 \\ S = 0 \end{cases}$$

$$S_z \chi_{\pm}(1,2) = 0 \rightarrow M_S = 0$$

นั่นคือ

จะมี “4 spin wavefunctions” ที่มี “definite parity”
และเป็น “simultaneous eigenfunctions” ของ “ S^2 ” และ “ S_z ”
ซึ่งสามารถ “ถูกระบุ” โดยใช้ค่า “ S ” และ “ M_S ”

$$\chi_1(1,2) = \alpha(1)\alpha(2) \quad \chi_4(1,2) = \beta(1)\beta(2) \quad \chi_{\pm}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(1)\beta(2) \pm \beta(1)\alpha(2) \}$$

	“parity”	“ S ”	“ M_S ”	→	“ χ_{SM_S} ”	
$\chi_1(1,2)$	even	1	+1	→	χ_{11}	} “triplet”
$\chi_4(1,2)$	even	1	-1	→	χ_{1-1}	
$\chi_+(1,2)$	even	1	0	→	χ_{10}	
$\chi_-(1,2)$	odd	0	0	→	χ_{00}	→ “singlet”

“total wavefunctions” ของ “two-electron atoms”
 ที่สอดคล้องกับ “Pauli’s Exclusion Principle”

(1) “space symmetric” × “spin antisymmetric”

$$\psi_+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad \chi_{00} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) \}$$

“para states” “singlet”

→ “para states” must always be “spin singlets”.

(2) “space antisymmetric” × “spin symmetric”

$$\psi_-(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad \left\{ \begin{array}{l} \chi_{11} = \alpha(1)\alpha(2) \\ \chi_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2) \} \\ \chi_{1-1} = \beta(1)\beta(2) \end{array} \right.$$

“ortho states” “triplet”

→ “ortho states” must always be “spin triplets”.

“Spectroscopic Notation” สำหรับ “Atomic Energy Levels” หรือ “Terms”

$$2S+1X$$

“X” เป็น “Capital Letter” ซึ่งเขียนแทน

“total electronic orbital angular momentum quantum numbers (L)”

L	\rightarrow	0	1	2	3	4	\dots
		\downarrow	\downarrow	\downarrow	\downarrow	\downarrow	
X	\rightarrow	S	P	D	F	G	\dots

“S” คือ “total electronic spin (angular momentum) quantum number”

$$“2S + 1” \equiv “multiplicity”$$

สำหรับ “two-electron atom” :

$$s_1 = \frac{1}{2} \text{ และ } s_2 = \frac{1}{2} \text{ ดังนั้น}$$

$$S = \begin{cases} 0 \\ 1 \end{cases}$$

$$\text{และ } 2S + 1 = \begin{cases} 1 \rightarrow \text{singlet} \\ 3 \rightarrow \text{triplet} \end{cases}$$

“Selection Rule” สำหรับ “Electric Dipole Transitions”

$$\Delta S = 0$$



มี เฉพาะ “transitions” ระหว่าง “states ที่มี total spin quantum number (S) เท่ากัน”
ซึ่งจะทำให้สังเกตเห็น “spectral lines 2 ชุด”

(1)

“transitions” ระหว่าง
“states ที่มี $S = 0$ ”



“spin singlet” (“antisymmetric”)



“space symmetric” (“para”)



“para-helium”

(2)

“transitions” ระหว่าง
“states ที่มี $S = 1$ ”



“spin triplet” (“symmetric”)



“space antisymmetric” (“ortho”)



“ortho-helium”

“Energy Level Diagram (หรือ Spectrum)” ของ “Helium”

“Genuinely” Discrete Levels จะมี “Electron Configuration” เป็น “ $1s n\ell$ ”
 { มี “electron” อยู่ใน “ground state ($1s$)” หนึ่งตัว และ อยู่ใน “excited state ($n\ell$)” หนึ่งตัว }
 “spectroscopic notation” ของ “atomic energy level” ของ “ $1s n\ell$ -configuration”

$$n^{2S+1}X$$

“two-electron atom” $\rightarrow s_1 = \frac{1}{2} \ \& \ s_2 = \frac{1}{2} \rightarrow S = 0, 1 \rightarrow 2S + 1 = 1, 3$

“electron configuration”

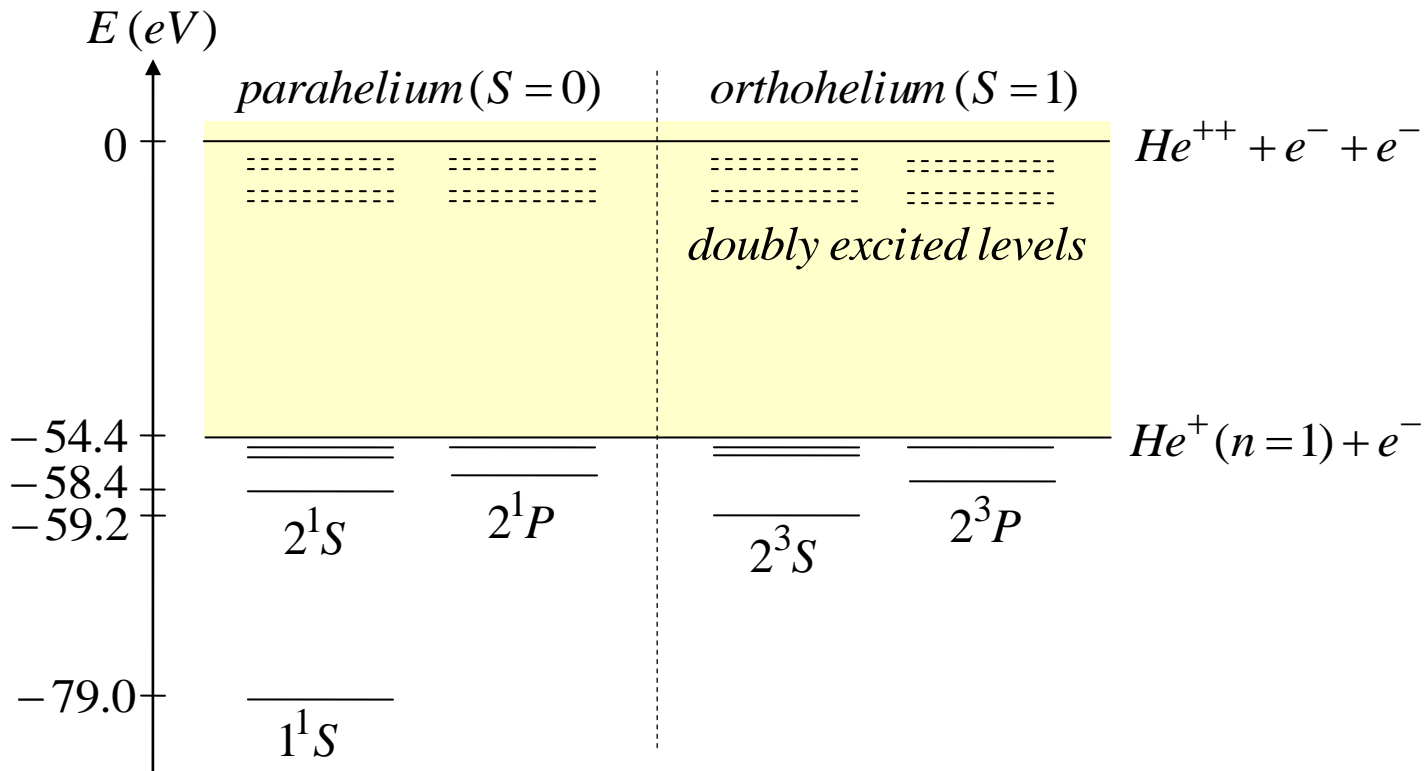
“Terms”

$1s \ 1s \rightarrow \ell_1 = 0 \ \& \ \ell_2 = 0 \rightarrow L = 0 \rightarrow 1^1S^*$

$1s \ 2s \rightarrow \ell_1 = 0 \ \& \ \ell_2 = 0 \rightarrow L = 0 \rightarrow 2^1S, 2^3S$

$1s \ 2p \rightarrow \ell_1 = 0 \ \& \ \ell_2 = 1 \rightarrow L = 1 \rightarrow 2^1P, 2^3P$

* สำหรับ “ $1s \ 1s$ -configuration” จะ “มีเฉพาะ $\psi_+(r_1, r_2)$ ” { $\because \psi_-(r_1, r_2) = 0$ }
 ดังนั้น “spin part” จะเป็น “singlet” ($S = 0 \rightarrow 2S + 1 = 1$) เท่านั้น”



“Total Wavefunctions” (รวม “Temporal Part”) ของ “Two-electron Atoms”

ที่สอดคล้องกับ “Pauli’s Exclusion Principle” คือ

$$\Psi(q_1, q_2, t) = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \times \chi(1, 2) \times T(t)$$

(1) “space symmetric” \times “spin antisymmetric” \times “time”

$$\psi_+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad \chi_{00} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) \} \quad e^{-iEt/\hbar}$$

“para states” “singlet”

(2) “space antisymmetric” \times “spin symmetric” \times “time”

$$\psi_-(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad \left\{ \begin{array}{l} \chi_{11} = \alpha(1)\alpha(2) \\ \chi_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2) \} \\ \chi_{1-1} = \beta(1)\beta(2) \end{array} \right\} \quad e^{-iEt/\hbar}$$

“ortho states” “triplet”

→ ต้องการ spatial wavefunctions “ $\psi_{\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ ” และ energy eigenvalues “ E ”

“spatial wavefunctions, $\psi_{\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ ” และ “energy eigenvalues, E ” จะหาได้จาก
การแก้สมการ “time-independent” Schrödinger equation

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r_1} - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r_2} + \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r_{12}} \right] \psi_{\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E \psi_{\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

เทอม $\frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r_{12}}$ (ซึ่งขึ้นกับทั้ง r_1 และ r_2) จะทำให้ “ไม่สามารถหา exact solutions”

(ทำให้ “ไม่” สามารถใช้ “Method of Separation of Variables”)



ต้องใช้ “Approximation Methods”



“Perturbation Theory” และ “Variational Method”

“Perturbation Theory”

เขียน “แยก” เทอมใน “Hamiltonian” ออกเป็น “2 กลุ่ม”

$$H = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r_1} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r_2} \right\} + \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r_{12}} = H_0 + H'$$

โดยที่ “ H' ” คือ “perturbation” : $H' = +\frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r_{12}}$

และ H_0 คือ “unperturbed” (หรือ “zeroth-order”) Hamiltonian ซึ่งเป็น “ผลรวม” ของ “2 Hydrogenic Hamiltonians”

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r_1} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r_2} = H_1 + H_2 = \sum_{i=1}^2 H_i$$

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r_i} = \text{“Hydrogenic Hamiltonian”}$$

ดังนั้น “zeroth-order” Schrödinger equation คือ

$$H_0 \psi^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = (H_1 + H_2) \psi^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E^{(0)} \psi^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

เนื่องจาก “ H_i ” ขึ้นกับ “ \mathbf{r}_i ” เท่านั้น ดังนั้น สามารถ “แยกตัวแปรได้ (separable)” และถ้า “ไม่” คำนึงถึง “symmetry property” ของ “wavefunctions” จะได้ว่า

$$\psi^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_{n_1 \ell_1 m_{\ell_1}}(\mathbf{r}_1) \psi_{n_2 \ell_2 m_{\ell_2}}(\mathbf{r}_2)$$

$$E^{(0)} = E_{n_1 n_2}^{(0)} = E_{n_1} + E_{n_2} = -\frac{mc^2 \alpha^2 Z^2}{2} \left\{ \frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right\} = -13.6 Z^2 \left\{ \frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right\} \text{ (eV)}$$

{ เราทราบว่า “solutions” ของ “Hydrogenic Hamiltonian” คือ

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r} \right] \psi_{n\ell m_\ell}(\mathbf{r}) = E_n \psi_{n\ell m_\ell}(\mathbf{r})$$

$$\left. \left\{ \psi_{n\ell m_\ell}(\mathbf{r}) = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m_\ell}(\theta, \phi) \quad \& \quad E_n = -\frac{1}{2} mc^2 \alpha^2 \left(\frac{Z^2}{n^2} \right) = -\frac{13.6 Z^2}{n^2} \text{ (eV)} \right\} \right\}$$

“Exchange Degeneracy” : เนื่องจาก “electrons” เป็น “identical particles” ดังนั้น

“การสลับที่ electrons” จะ “ไม่ทำให้พลังงานเปลี่ยนไป”

$\psi^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ กับ $\psi^{(0)}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$ จะมี “พลังงานเท่ากัน” \rightarrow “exchange degeneracy”

$$\{ P_{12}\psi^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi^{(0)}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = \psi_{n_1\ell_1m_{\ell_1}}(\mathbf{r}_2) \psi_{n_2\ell_2m_{\ell_2}}(\mathbf{r}_1) \}$$

ถ้า คำนี้ถึง “symmetry property” ของ “wavefunctions”

“spatial wavefunctions” ต้องมีสมบัติ

“symmetric” หรือไม่ก็ “antisymmetric” (ภายใต้ “การสลับที่ electrons”)

จะได้ว่า “proper” zeroth-order wavefunctions คือ

$$\psi_{\pm}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \pm \psi^{(0)}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \}$$

$$\psi_{\pm}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_{n_1\ell_1m_{\ell_1}}(\mathbf{r}_1) \psi_{n_2\ell_2m_{\ell_2}}(\mathbf{r}_2) \pm \psi_{n_1\ell_1m_{\ell_1}}(\mathbf{r}_2) \psi_{n_2\ell_2m_{\ell_2}}(\mathbf{r}_1) \}$$

{ “+” \rightarrow “symmetric” \equiv “para” และ “-” \rightarrow “antisymmetric” \equiv “ortho” }

“Independent Particle Model”

“แบบจำลอง” ที่ “ง่ายที่สุด” → “ไม่มี interaction ระหว่าง electrons ด้วยกัน”

“ไม่คิด” electron-electron repulsive interaction $\frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r_{12}}$

ดังนั้น

$$\psi_{\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_{\pm}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \pm \psi^{(0)}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \}$$

$$\psi_{\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_{n_1 l_1 m_{l_1}}(\mathbf{r}_1) \psi_{n_2 l_2 m_{l_2}}(\mathbf{r}_2) \pm \psi_{n_1 l_1 m_{l_1}}(\mathbf{r}_2) \psi_{n_2 l_2 m_{l_2}}(\mathbf{r}_1) \}$$

และ

$$E = E_{n_1 n_2}^{(0)} = E_{n_1} + E_{n_2} = -13.6Z^2 \left\{ \frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right\} \text{ (eV)}$$

“Ground state” → “electrons ทั้งสองตัว” จะอยู่ใน “1s-state”

→ $n_1 = n_2 = 1$, $\ell_1 = \ell_2 = 0$ และ $m_{\ell_1} = m_{\ell_2} = 0$

→ “spatial wavefunction” จะเป็น “symmetric combination” เท่านั้น
{ “antisymmetric combination” จะเป็น “ศูนย์” }

$$\psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_{100}(\mathbf{r}_1) \psi_{100}(\mathbf{r}_2) = \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3} \right) e^{-Z(r_1+r_2)/a_0}$$

(subscript “0” หมายถึง “ground state”)

→ “spin wavefunction” จะต้องเป็น “antisymmetric” หรือเป็น “singlet”

$$\chi_{00} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) \}$$

→ “ground state energy”

$$E_0 = E_{11}^{(0)} = E_1 + E_1 = -27.2 Z^2 \text{ (eV)} = -mc^2 \alpha^2 Z^2$$

“independent particle model” → “ground state energy” คือ

$$E_0 = E_{11}^{(0)} = E_1 + E_1 = -27.2 Z^2 \text{ (eV)} = -mc^2 \alpha^2 Z^2$$

→ สำหรับ “Helium atom (*He*)” → “ $Z = 2$ ” → “ground state energy” ที่ได้จาก “independent particle model” คือ

$$E_0(\text{He}) = E_{11}^{(0)}(Z = 2) = -108.8 \text{ eV} = -4.0 \text{ a.u.}$$

$$\{1 \text{ a.u. (atomic unit)} = 2 \times 13.6 \text{ eV} = 27.2 \text{ eV}\}$$

ในขณะที่ “ค่าจากการทดลอง” คือ

$$E_0^{\text{exp}}(\text{He}) = -79 \text{ eV} = -2.9 \text{ a.u.}$$

→

$$\text{error} \approx 38\%$$

“independent particle model” ให้ค่าพลังงานที่ “ต่ำเกินไป”

ถ้าคิด “electron-electron interaction” (เป็น “แรงผลัก”) → พลังงานจะ “สูงขึ้น”

→ สำหรับ “Carbon ion (C^{4+})” → “ $Z = 6$ ” →

$$E_0(C^{4+}) = E_{11}^{(0)}(Z = 6) = -979.2 \text{ eV}$$

ในขณะที่

$$E_0^{\text{exp}}(C^{4+}) = -882 \text{ eV}$$

→

error $\approx 11\%$

→

“ผลดีขึ้น” เมื่อใช้กับ two-electron atoms ที่มี “ Z โตขึ้น”

→ สำหรับ “Hydrogen ion (H^-)” → “ $Z = 1$ ”

$$E_0(H^-) = E_{11}^{(0)}(Z = 1) = -27.2 \text{ eV}$$

ในขณะที่

$$E_0^{\text{exp}}(H^-) = -14.4 \text{ eV}$$

→

error $\approx 89\%$

→

“ผลแยกลง” เมื่อใช้กับ two-electron atoms ที่มี “ Z เล็กลง”

“Excited states” → จะพิจารณาเฉพาะ “genuinely” discrete excited states

{ ซึ่งมี “electron configuration” เป็น “ $1s nl$ ” }

{ มี “electron” อยู่ใน “ground state ($1s$)” หนึ่งตัว และ อยู่ใน “excited state (nl)” หนึ่งตัว }

→ “ground state ($1s$)” → $n_1 = 1, l_1 = 0$ และ $m_{l1} = 0$

→ “excited state (nl)” → $n_2 = n (> 1), l_2 = l$ และ $m_{l2} = m_l$

→ “proper” (zeroth-order) spatial wavefunctions คือ

$$\psi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_{\pm}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_{100}(\mathbf{r}_1) \psi_{nlm_l}(\mathbf{r}_2) \pm \psi_{100}(\mathbf{r}_2) \psi_{nlm_l}(\mathbf{r}_1) \}$$

→ สามารถมีได้ทั้ง “symmetric” และ “antisymmetric” combinations

→ subscript “ e ” หมายถึง “genuinely” discrete excited states

→ “corresponding energy levels” คือ

$$E_e = E_{1n}^{(0)} = E_1 + E_n = -13.6Z^2 \left\{ 1 + \frac{1}{n^2} \right\} (\text{eV})$$

$$E_e = E_{1n}^{(0)} = E_1 + E_n = -13.6Z^2 \left\{ 1 + \frac{1}{n^2} \right\} \text{ (eV)}$$

→ สำหรับ “1st excited state” → $n_1 = 1$ และ $n_2 = n = 2$ จะได้

$$\rightarrow E_{1e}(\text{He}) = E_{12}^{(0)}(Z = 2) = -68 \text{ eV} = -2.5 \text{ a.u.}$$

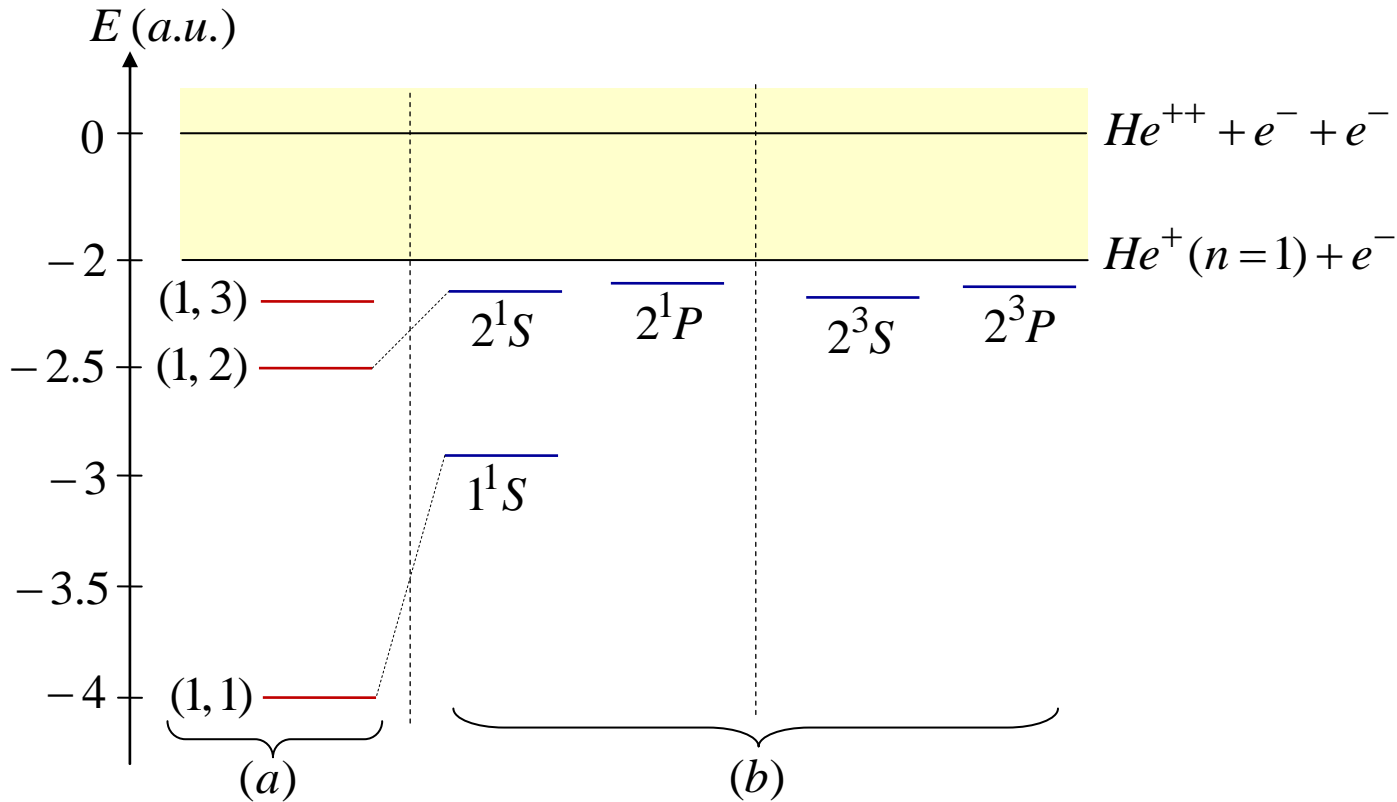
“ค่าจากการทดลอง” คือ (1 a.u. = 27.2 eV)

Terms	2^3S	2^1S	2^3P	2^1P
$E_{1e}(\text{eV})$	-59.2	-58.4	-58.0	-57.8
$E_{1e}(\text{a.u.})$	-2.176	-2.147	-2.132	-2.125

→ สำหรับ “2nd excited state” → $n_1 = 1$ และ $n_2 = n = 3$ จะได้

$$E_{2e} = E_{12}^{(0)} = E_1 + E_3 = -13.6Z^2 \left\{ 1 + \frac{1}{9} \right\} = -15.1 Z^2 \text{ (eV)}$$

$$\rightarrow E_{2e}(\text{He}) = E_{13}^{(0)}(Z = 2) = -60.4 \text{ eV} = -2.2 \text{ a.u.}$$



(a) = “independent particle model” สำหรับ “ $Z = 2$ ”

(b) = “energy spectrum” ของ “helium”

“Perturbation Theory”

จะศึกษา “ผล” ของ “**electron-electron repulsive interaction**” โดยใช้ “**first-order time-independent perturbation theory**”

$$H' = \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r_{12}} = \text{“perturbation”}$$

“Ground State” → “zeroth-order (unperturbed) spatial wavefunction” คือ

$$\psi_0^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_{100}(\mathbf{r}_1) \psi_{100}(\mathbf{r}_2) = \psi_{100}(r_1) \psi_{100}(r_2) = \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3} \right) e^{-Z(r_1+r_2)/a_0}$$

(subscript “0” หมายถึง “ground state”)

→ “zeroth-order (unperturbed) energy” คือ

$$E_0^{(0)} = E_{11}^{(0)} = E_1 + E_1 = -27.2 Z^2 \text{ (eV)} = -mc^2 \alpha^2 Z^2$$

→ “first-order energy correction” คือ

$$E_0^{(1)} = \left\langle \psi_0^{(0)} \left| H' \right| \psi_0^{(0)} \right\rangle = \left\langle \psi_{100}(r_1) \psi_{100}(r_2) \left| H' \right| \psi_{100}(r_1) \psi_{100}(r_2) \right\rangle$$

$$E_0^{(1)} = \langle \psi_0^{(0)} | H' | \psi_0^{(0)} \rangle = \langle \psi_{100}(r_1) \psi_{100}(r_2) | H' | \psi_{100}(r_1) \psi_{100}(r_2) \rangle$$

$$E_0^{(1)} = \int \psi_{100}^*(r_1) \psi_{100}(r_2) \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r_{12}} \psi_{100}(r_1) \psi_{100}(r_2) dr_1 dr_2$$

$$E_0^{(1)} = \int |\psi_{100}(r_1)|^2 \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r_{12}} |\psi_{100}(r_2)|^2 dr_1 dr_2$$

เนื่องจาก

$$\psi_{100}(\mathbf{r}) = \psi_{100}(r) = \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} e^{-Zr/a_0}$$

โดยที่

$$a_0 = \frac{(4\pi\epsilon_0)\hbar^2}{me^2}$$

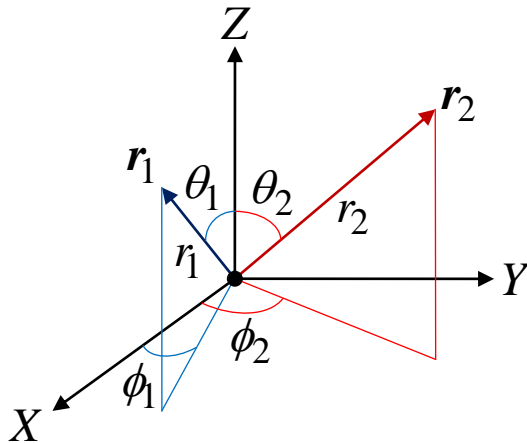
ดังนั้น

$$E_0^{(1)} = \int \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3} \right) e^{-2Zr_1/a_0} \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r_{12}} \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3} \right) e^{-2Zr_2/a_0} dr_1 dr_2$$

$$E_0^{(1)} = \left(\frac{Z^6}{\pi^2 a_0^6} \right) \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)} \int e^{-2Z(r_1+r_2)/a_0} \left(\frac{1}{r_{12}} \right) dr_1 dr_2$$

$$\text{Evaluation of } \int e^{-2Z(r_1+r_2)/a_0} \left(\frac{1}{r_{12}} \right) dr_1 dr_2$$

ขั้นที่ 1 เขียน volume elements (dr_1 และ dr_2) โดยเลือกใช้ “spherical coordinates”



และ

$$dr_1 = r_1^2 dr_1 d\Omega_1$$

เมื่อ

$$dr_2 = r_2^2 dr_2 d\Omega_2$$

“ $d\Omega_i$ ” คือ “solid angle (มุมตัน)”

$$d\Omega_i = \sin \theta_i d\theta_i d\phi_i$$

$$\rightarrow \int e^{-2Z(r_1+r_2)/a_0} \left(\frac{1}{r_{12}} \right) dr_1 dr_2 = \int e^{-2Z(r_1+r_2)/a_0} \left(\frac{1}{r_{12}} \right) r_1^2 dr_1 d\Omega_1 r_2^2 dr_2 d\Omega_2$$

ขั้นที่ 2 เขียน $\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{|r_1 - r_2|}$ ในเทอมของ $Y_{lm_\ell}(\theta, \phi)$ “spherical harmonics”

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m_\ell=-l}^{+l} \frac{4\pi}{(2l+1)} \left(\frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} \right) Y_{lm_\ell}^*(\theta_1, \phi_1) Y_{lm_\ell}(\theta_2, \phi_2)$$

เมื่อ

“ $r_{<}$ ($r_{>}$)” คือ ค่าที่ “น้อยกว่า (มากกว่า)” ระหว่าง “ r_1 ” กับ “ r_2 ”

$$\frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} = \begin{cases} \frac{r_2^l}{r_1^{l+1}} & \text{if } r_1 > r_2 \\ \frac{r_1^l}{r_2^{l+1}} & \text{if } r_1 < r_2 \end{cases}$$



$$\int e^{-2Z(r_1+r_2)/a_0} \left(\frac{1}{r_{12}} \right) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \int e^{-2Z(r_1+r_2)/a_0} \left(\frac{1}{r_{12}} \right) r_1^2 dr_1 d\Omega_1 r_2^2 dr_2 d\Omega_2$$

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m_l=-l}^{+l} \frac{4\pi}{(2l+1)} \left(\frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} \right) Y_{lm_l}^*(\theta_1, \phi_1) Y_{lm_l}(\theta_2, \phi_2)$$

↓

$$\int e^{-2Z(r_1+r_2)/a_0} \left(\frac{1}{r_{12}} \right) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m_l=-l}^{+l} \frac{4\pi}{(2l+1)} I_l(r) I_{lm_l}(\theta, \phi)$$

$$I_l(r) = \int_0^{\infty} r_1^2 dr_1 \int_0^{\infty} r_2^2 dr_2 e^{-2Z(r_1+r_2)/a_0} \left(\frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} \right)$$

$$I_{lm_l}(\theta, \phi) = \int d\Omega_1 Y_{lm_l}^*(\theta_1, \phi_1) \int d\Omega_2 Y_{lm_l}(\theta_2, \phi_2)$$

ขั้นที่ 3 พิจารณา “angular integral”

$$I_{lm_\ell}(\theta, \phi) = \int d\Omega_1 Y_{lm_\ell}^*(\theta_1, \phi_1) \int d\Omega_2 Y_{lm_\ell}(\theta_2, \phi_2)$$

เนื่องจาก

$$Y_{00}(\theta_1, \phi_1) = Y_{00}(\theta_2, \phi_2) = Y_{00}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

→ สามารถ “เพิ่ม” เทอม “ $\sqrt{4\pi} Y_{00}(\theta_1, \phi_1)$ ” และ “ $\sqrt{4\pi} Y_{00}^*(\theta_2, \phi_2)$ ” (ซึ่งมีค่าเป็น “1”) เข้าไปในสมการได้

$$I_{lm_\ell}(\theta, \phi) = 4\pi \int d\Omega_1 Y_{lm_\ell}^*(\theta_1, \phi_1) Y_{00}(\theta_1, \phi_1) \int d\Omega_2 Y_{00}^*(\theta_2, \phi_2) Y_{lm_\ell}(\theta_2, \phi_2)$$

ใช้สมบัติ “**orthonormality**” ของ “**spherical harmonics**”

$$\int d\Omega Y_{\ell'm_\ell'}^*(\theta, \phi) Y_{\ell m_\ell}(\theta, \phi) = \delta_{\ell\ell'} \delta_{m_\ell m_\ell'}$$

จะได้

$$I_{lm_\ell}(\theta, \phi) = 4\pi (\delta_{\ell 0} \delta_{m_\ell 0}) (\delta_{\ell 0} \delta_{m_\ell 0}) = 4\pi \delta_{\ell 0} \delta_{m_\ell 0}$$

จาก
$$\int e^{-2Z(r_1+r_2)/a_0} \left(\frac{1}{r_{12}} \right) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m_{\ell}=-\ell}^{+\ell} \frac{4\pi}{(2\ell+1)} I_{\ell}(r) I_{\ell m_{\ell}}(\theta, \phi)$$

จะได้
$$\int e^{-2Z(r_1+r_2)/a_0} \left(\frac{1}{r_{12}} \right) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m_{\ell}=-\ell}^{+\ell} \frac{4\pi}{(2\ell+1)} I_{\ell}(r) 4\pi \delta_{\ell 0} \delta_{m_{\ell} 0}$$

นั่นคือ
$$\int e^{-2Z(r_1+r_2)/a_0} \left(\frac{1}{r_{12}} \right) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = (4\pi)^2 I_0(r)$$

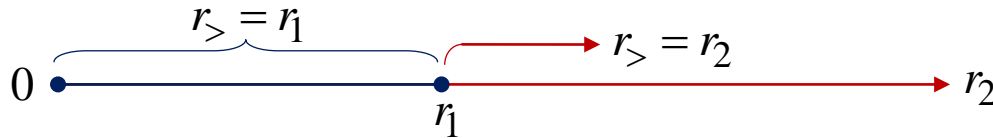
โดยที่
$$I_0(r) = \int_0^{\infty} r_1^2 dr_1 \int_0^{\infty} r_2^2 dr_2 e^{-2Z(r_1+r_2)/a_0} \left(\frac{1}{r_{>}} \right)$$

(ซึ่งได้จาก
$$I_{\ell}(r) = \int_0^{\infty} r_1^2 dr_1 \int_0^{\infty} r_2^2 dr_2 e^{-2Z(r_1+r_2)/a_0} \left(\frac{r_{<}^{\ell}}{r_{>}^{\ell+1}} \right)$$
 โดยการแทนค่า $\ell = 0$)

ขั้นที่ 4 พิจารณา “radial integral”

$$I_0(r) = \int_0^{\infty} r_1^2 dr_1 \int_0^{\infty} r_2^2 dr_2 e^{-2Z(r_1+r_2)/a_0} \left(\frac{1}{r_{>}} \right)$$

$$I_0(r) = \int_0^{\infty} r_1^2 dr_1 e^{-2Zr_1/a_0} \int_0^{\infty} r_2^2 dr_2 e^{-2Zr_2/a_0} \left(\frac{1}{r_{>}} \right)$$



$$I_0(r) = \int_0^{\infty} r_1^2 dr_1 e^{-2Zr_1/a_0} \left\{ \int_0^{r_1} r_2^2 dr_2 e^{-2Zr_2/a_0} \left(\frac{1}{r_1} \right) + \int_{r_1}^{\infty} r_2^2 dr_2 e^{-2Zr_2/a_0} \left(\frac{1}{r_2} \right) \right\}$$

$$I_0(r) = \int_0^{\infty} r_1^2 dr_1 e^{-2Zr_1/a_0} \left\{ \frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} r_2^2 dr_2 e^{-2Zr_2/a_0} + \int_{r_1}^{\infty} r_2 dr_2 e^{-2Zr_2/a_0} \right\}$$

$$I_0(r) = \int_0^\infty r_1^2 dr_1 e^{-2Zr_1/a_0} \left\{ \frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} r_2^2 dr_2 e^{-2Zr_2/a_0} + \int_{r_1}^\infty r_2 dr_2 e^{-2Zr_2/a_0} \right\}$$

โดยใช้ “integration by part”, $\int u dv = uv - \int v du$, จะได้*

$$I_0(r) = \frac{5}{128} \frac{a_0^5}{Z^5}$$

ดังนั้น

$$\int e^{-2Z(r_1+r_2)/a_0} \left(\frac{1}{r_{12}} \right) dr_1 dr_2 = (4\pi)^2 I_0(r) = (4\pi)^2 \frac{5}{128} \frac{a_0^5}{Z^5}$$

จาก

$$E_0^{(1)} = \left(\frac{Z^6}{\pi^2 a_0^6} \right) \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)} \int e^{-2Z(r_1+r_2)/a_0} \left(\frac{1}{r_{12}} \right) dr_1 dr_2$$

จะได้ว่า

“first-order energy correction” สำหรับ “ground state” คือ

$$E_0^{(1)} = \frac{5}{8} \frac{Z}{a_0} \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)} = \left(\frac{5}{8} \right) mc^2 \alpha^2 Z$$

นั่นคือ โดยใช้ “first-order time-independent perturbation theory” จะได้ว่า

“พลังงาน” ของ “ground state” ของ “two-electron atom” คือ

$$E_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = -mc^2\alpha^2Z^2 + \left(\frac{5}{8}\right)mc^2\alpha^2Z = -Z^2 + \left(\frac{5}{8}\right)Z \text{ (a.u.)}$$

$$\{ mc^2\alpha^2 = 27.2 \text{ (eV)} = 1 \text{ (a.u.)} \}$$

(a.u.)	H^-	He	Li^+	Be^{2+}	B^{3+}	C^{4+}
$E_0^{(0)}$	-1	-4	-9	-16	-25	-36
$E_0^{(0)} + E_0^{(1)}$	-0.375	-2.750	-7.125	-13.50	-21.88	-32.25
E_0^{exact}	-0.528	-2.905	-7.280	-13.66	-22.03	-32.41

→ ให้ผลที่ “ดีพอสมควร” ยกเว้นกรณีของ “ H^- ”

→ E_0^{exact} ได้จาก “Variational Method” (ไม่ใช่ค่าจากการทดลอง แต่ก็ใกล้เคียงมาก)
 { ยังไม่ได้คำนึงถึง “nuclear motion”, “relativistic corrections”, ... }

“Excited States” → จะพิจารณาเฉพาะ “genuinely” discrete excited states
{ซึ่งมี “electron configuration” เป็น “ $1s nl$ ” ($n \geq 2$)}

→ “zeroth-order (unperturbed) spatial wavefunction” คือ

$$\psi_{\pm}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_{100}(\mathbf{r}_1) \psi_{nlm_\ell}(\mathbf{r}_2) \pm \psi_{100}(\mathbf{r}_2) \psi_{nlm_\ell}(\mathbf{r}_1) \}$$

→ “zeroth-order (unperturbed) energy” คือ

$$E_e^{(0)} = E_{1n}^{(0)} = E_1 + E_n = -\frac{mc^2 \alpha^2 Z^2}{2} \left\{ 1 + \frac{1}{n^2} \right\} = -\frac{Z^2}{2} \left\{ 1 + \frac{1}{n^2} \right\} \text{ (a.u.)}$$

→ “ $\psi_{\pm}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ ” ขึ้นกับ “ n ”, “ l ” และ “ m_ℓ ” ในขณะที่ “ $E_e^{(0)}$ ” ขึ้นกับ “ n ” เท่านั้น

→ “degenerate” ใน “ l และ m_ℓ ” → “Degenerate Perturbation Theory”

→ หา “Perturbation Matrix” (ระหว่าง “degenerate states”)

→ หา “eigenvalues” (หรือทำ “diagonalisation”) ซึ่งจะได้ว่า

“eigenvalues” คือ “first-order energy corrections” และ
“eigenfunctions” คือ “appropriated zeroth-order wavefunctions”

→ ในกรณีนี้ พบว่า “Perturbation Matrix” จะเป็น “Diagonal Matrix” ดังนั้น

“ $\psi_{\pm}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ ” จะเป็น “appropriated zeroth-order wavefunctions”

และ “first-order energy corrections” คือ “diagonal matrix elements”

$$E_{1n}^{(1)} = \langle \psi_{\pm}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | H' | \psi_{\pm}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle = E_{1n\pm}^{(1)}$$

↓

$$H' = \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r_{12}}$$

$$E_{1n}^{(1)} = \langle \psi_{\pm}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | H' | \psi_{\pm}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle = E_{1n\pm}^{(1)}$$

$$\psi_{\pm}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_{100}(\mathbf{r}_1) \psi_{nlm_\ell}(\mathbf{r}_2) \pm \psi_{100}(\mathbf{r}_2) \psi_{nlm_\ell}(\mathbf{r}_1) \} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ A \pm B \}$$

$$A \equiv \psi_{100}(\mathbf{r}_1) \psi_{nlm_\ell}(\mathbf{r}_2) \quad \text{และ} \quad B \equiv \psi_{100}(\mathbf{r}_2) \psi_{nlm_\ell}(\mathbf{r}_1)$$

↓

$$E_{1n\pm}^{(1)} = \frac{1}{2} \langle A \pm B | H' | A \pm B \rangle$$

$$E_{1n\pm}^{(1)} = \frac{1}{2} \{ \langle A | H' | A \rangle \pm \langle A | H' | B \rangle \pm \langle B | H' | A \rangle + \langle B | H' | B \rangle \}$$

เนื่องจาก

$$\langle A | H' | A \rangle = \langle B | H' | B \rangle$$

และ

$$\langle A | H' | B \rangle = \langle B | H' | A \rangle$$

ดังนั้น

$$E_{1n\pm}^{(1)} = \langle A | H' | A \rangle \pm \langle A | H' | B \rangle \equiv J \pm K$$

{ ในการ คำนวณ “matrix elements” จะมีการ integrate ทั่วบริเวณที่ wavefunctions ไม่เป็นศูนย์ โดยมี “ \mathbf{r}_1 ” และ “ \mathbf{r}_2 ” เป็น “integration variables” ดังนั้น

$$\begin{aligned} \langle A | H' | A \rangle &= \langle \psi_{100}(\mathbf{r}_1) \psi_{nlm_\ell}(\mathbf{r}_2) | H' | \psi_{100}(\mathbf{r}_1) \psi_{nlm_\ell}(\mathbf{r}_2) \rangle \\ &= \langle \psi_{100}(\mathbf{r}_2) \psi_{nlm_\ell}(\mathbf{r}_1) | H' | \psi_{100}(\mathbf{r}_2) \psi_{nlm_\ell}(\mathbf{r}_1) \rangle = \langle B | H' | B \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle A | H' | B \rangle &= \langle \psi_{100}(\mathbf{r}_1) \psi_{nlm_\ell}(\mathbf{r}_2) | H' | \psi_{100}(\mathbf{r}_2) \psi_{nlm_\ell}(\mathbf{r}_1) \rangle \\ &= \langle \psi_{100}(\mathbf{r}_2) \psi_{nlm_\ell}(\mathbf{r}_1) | H' | \psi_{100}(\mathbf{r}_1) \psi_{nlm_\ell}(\mathbf{r}_2) \rangle = \langle B | H' | A \rangle \end{aligned}$$

$$E_{1n\pm}^{(1)} = \langle A|H'|A\rangle \pm \langle A|H'|B\rangle \equiv J \pm K$$

$$J \equiv \langle A|H'|A\rangle = \left\langle \psi_{100}(\mathbf{r}_1) \psi_{nlm_\ell}(\mathbf{r}_2) \left| \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r_{12}} \right| \psi_{100}(\mathbf{r}_1) \psi_{nlm_\ell}(\mathbf{r}_2) \right\rangle$$

$$J = \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)} \int \psi_{100}^*(\mathbf{r}_1) \psi_{nlm_\ell}^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_{100}(\mathbf{r}_1) \psi_{nlm_\ell}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

$$J = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)} \int \underbrace{(-e)|\psi_{100}(\mathbf{r}_1)|^2}_{\rho(\mathbf{r}_1)} \frac{1}{r_{12}} \underbrace{(-e)|\psi_{nlm_\ell}(\mathbf{r}_2)|^2}_{\rho(\mathbf{r}_2)} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

$\rho(\mathbf{r}_i) =$ “charge density” ของ “ i^{th} electron”

$$J = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)} \int \rho(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \rho(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

“Coulomb interaction” ระหว่าง “charge distributions ของ electrons” ทั้งสอง

เรียก “ J ” ว่า “Coulomb Integral” หรือ “Direct Integral”

$$E_{1n\pm}^{(1)} = \langle A|H'|A\rangle \pm \langle A|H'|B\rangle \equiv J \pm K$$

$$K \equiv \langle A|H'|B\rangle = \left\langle \psi_{100}(\mathbf{r}_1) \psi_{nlm_\ell}(\mathbf{r}_2) \left| \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r_{12}} \right| \psi_{100}(\mathbf{r}_2) \psi_{nlm_\ell}(\mathbf{r}_1) \right\rangle$$

$$K = \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)} \int \psi_{100}^*(\mathbf{r}_1) \psi_{nlm_\ell}^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_{100}(\mathbf{r}_2) \psi_{nlm_\ell}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$



K = “matrix element” ของ “Coulomb repulsive interaction $\frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r_{12}}$ ”

ระหว่าง “2 states” ที่มีการ “สลับ electron” กัน



เรียก “ K ” ว่า “exchange integral”

โดยใช้ (1)

$$\psi_{nlm_\ell}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm_\ell}(\theta, \phi)$$

$$(2) \quad \frac{1}{r_{12}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m_\ell=-l}^{+l} \frac{4\pi}{(2l+1)} \left(\frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} \right) Y_{lm_\ell}^*(\theta_1, \phi_1) Y_{lm_\ell}(\theta_2, \phi_2)$$

และ (3) “สมบัติ” ของ “Spherical Harmonics”

$$(a) \quad \int d\Omega Y_{l'm_\ell'}^*(\theta, \phi) Y_{lm_\ell}(\theta, \phi) = \delta_{ll'} \delta_{m_\ell m_\ell'}$$

$$(b) \quad \int d\Omega Y_{l_1 m_{\ell_1}}(\theta, \phi) Y_{l_2 m_{\ell_2}}(\theta, \phi) Y_{l_3 m_{\ell_3}}(\theta, \phi) \\ = (-1)^{m_3} \left[\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)}{4\pi(2l_3+1)} \right]^{1/2} \times \\ \underbrace{\langle l_1 l_2 0 0 | l_3 0 \rangle}_{\text{Clebsch-Gordan Coefficients}} \underbrace{\langle l_1 l_2 m_2 m_2 | l_3 -m_3 \rangle}$$

“Clebsch-Gordan Coefficients”

จะได้ว่า (1) “Coulomb Integral” (หรือ “Direct Integral”) จะมีรูปเป็น

$$J \rightarrow J_{nl} = \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)} \int_0^\infty dr_2 r_2^2 R_{nl}^2(r_2) \int_0^\infty dr_1 r_1^2 R_{10}^2(r_1) \left(\frac{1}{r_{>}} \right)$$

และ (2) “exchange integral” จะมีรูปเป็น

$$K \rightarrow K_{nl} = \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)} \frac{1}{(2l+1)} \int_0^\infty dr_2 r_2^2 R_{10}(r_2) R_{nl}(r_2) \int_0^\infty dr_1 r_1^2 R_{10}(r_1) R_{nl}(r_1) \left(\frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} \right)$$

โดยที่

(i) ทั้ง “ J_{nl} ” และ “ K_{nl} ” จะมีค่าเป็น “บวก” โดยมีค่า “ขึ้นกับ n และ l ” แต่ “ไม่ขึ้นกับ m_l ”

(ii)

$$J_{nl} > K_{nl}$$

(iii) สำหรับ “แต่ละค่า” ของ “ n ”

ค่าของ “ J_{nl} ” จะ “เพิ่มขึ้น” เมื่อ “ l เพิ่มขึ้น”

→ “1st-order energy corrections” สำหรับ “genuinely discrete excited states” คือ

$$E_{1n}^{(1)} \rightarrow E_{1n\pm}^{(1)} \rightarrow E_{1nl\pm}^{(1)} = J_{nl} \pm K_{nl}$$

และ “first-order energies” สำหรับ “genuinely discrete excited states” คือ

$$E_{1nl\pm} = E_{1n}^{(0)} + E_{1nl\pm}^{(1)} = -\frac{mc^2\alpha^2 Z^2}{2} \left\{ 1 + \frac{1}{n^2} \right\} + J_{nl} \pm K_{nl}$$

“บวก” → “space symmetric (para)” → “spin antisymmetric (singlet)”

“ลบ” → “space antisymmetric (ortho)” → “spin symmetric (triplet)”

พลังงานของ “para (singlet)” state จะ “สูงกว่า” พลังงานของ “ortho (triplet)” state



“exchange degeneracy” จะ “ถูกยก (removed)”

โดย “electron-electron repulsive interaction”

ผ่าน “exchange integral, K_{nl} ”

ทำไม “spin singlet” จึง มีพลังงาน “สูงกว่า”?

“spin singlet” → “spin antisymmetric”



“space symmetric (para)”

$$\psi_+^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_{100}(\mathbf{r}_1) \psi_{nlm_\ell}(\mathbf{r}_2) + \psi_{100}(\mathbf{r}_2) \psi_{nlm_\ell}(\mathbf{r}_1) \}$$



“มีโอกาส” ที่ electrons จะ “อยู่ใกล้กัน”



รู้สึกละเอียด แรง “ผลัก” ทางไฟฟ้า “มากกว่า”



“พลังงานสูงกว่า”

“spin triplet” → “spin symmetric”



“space antisymmetric (ortho)”

$$\psi_{-}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_{100}(\mathbf{r}_1) \psi_{nlm_\ell}(\mathbf{r}_2) - \psi_{100}(\mathbf{r}_2) \psi_{nlm_\ell}(\mathbf{r}_1) \}$$



“ไม่มีโอกาส” ที่ electrons จะ “อยู่ใกล้กัน”

{ ถ้า $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$ จะได้ว่า $\psi_{-}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0$ }



รู้ลึกถึง แรงแรง “ผลัก” ทางไฟฟ้า “น้อยกว่า”



“พลังงานต่ำกว่า”

ในกรณีของ “first excited states” → มี “electron configuration” เป็น “ $1s 2\ell$ ”

“two-electron atom” → $s_1 = \frac{1}{2}$ & $s_2 = \frac{1}{2}$ → $S = 0, 1$ → $2S + 1 = 1, 3$

“electron configuration”

“Terms”

$1s 2s$ → $l_1 = 0$ & $l_2 = 0$ → $L = 0$ → $2^1S, 2^3S$

$1s 2p$ → $l_1 = 0$ & $l_2 = 1$ → $L = 1$ → $2^1P, 2^3P$

จาก

$$E_{1nl\pm} = E_{1n}^{(0)} + E_{1nl\pm}^{(1)} = -\frac{mc^2\alpha^2Z^2}{2} \left\{ 1 + \frac{1}{n^2} \right\} + J_{nl} \pm K_{nl}$$

จะได้

$$E_{12l\pm} = E_{12}^{(0)} + E_{12l\pm}^{(1)} = -\frac{5}{8}mc^2\alpha^2Z^2 + J_{2l} \pm K_{2l}$$

$$E_{12l\pm} \rightarrow \begin{cases} E_{120\pm} = -\frac{5}{8}mc^2\alpha^2Z^2 + J_{20} \pm K_{20} \\ E_{121\pm} = -\frac{5}{8}mc^2\alpha^2Z^2 + J_{21} \pm K_{21} \end{cases}$$

$$E(2^1S) = -\frac{5}{8}mc^2\alpha^2Z^2 + J_{20} + K_{20}$$

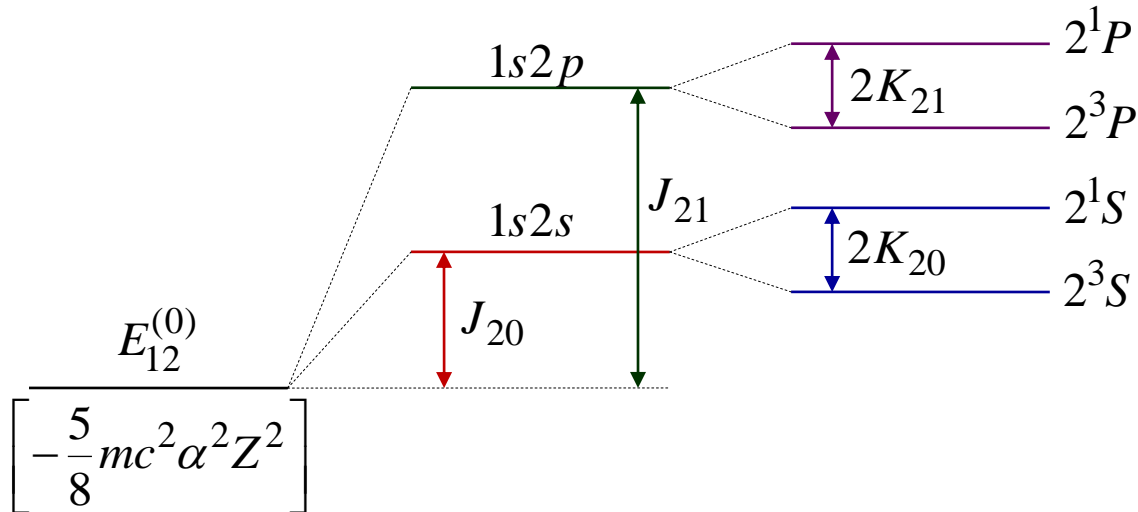
$$E(2^3S) = -\frac{5}{8}mc^2\alpha^2Z^2 + J_{20} - K_{20}$$

$$E(2^1P) = -\frac{5}{8}mc^2\alpha^2Z^2 + J_{21} + K_{21}$$

$$E(2^3P) = -\frac{5}{8}mc^2\alpha^2Z^2 + J_{21} - K_{21}$$

$J_{21} > J_{20} \rightarrow$ “ $1s2p$ ” จะมีพลังงานสูงกว่า “ $1s2s$ ”

ทั้ง “ K_{21} ” และ “ K_{20} ” เป็น “บวก” \rightarrow “singlet” มีพลังงานสูงกว่า “triplet”



Variational Method

เป็น “approximation method” ใช้สำหรับหา

- (i) “bound state energies” และ (ii) “bound state wavefunctions”
ของ “time-independent Hamiltonian”

“สมการที่ต้องการจะแก้” (แต่ “แก้ไม่ได้” หรือ “แก้ยาก”) คือ

“time-independent Schrödinger equation” : $H\psi_n = E_n\psi_n$

“ H ” = “time-independent Hamiltonian” ของ “ระบบที่จะศึกษา” (“รู้”)

“ ψ_n ” = “eigenfunctions” ของ “ H ” (“ไม่รู้” และ “ต้องการหา”)

“ E_n ” = “eigenvalues” ของ “ H ” (“ไม่รู้” และ “ต้องการหา”)

“ Φ ” \equiv arbitrary “physically-admissible”, “normalizable” trial function
(“รู้” โดยการ “เลือก/คาดเดา” อย่างมีเหตุผล)

$$E[\Phi] \equiv \frac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \equiv \frac{\int \Phi^* H \Phi dr}{\int \Phi^* \Phi dr} \equiv \text{“functional”} \text{ (“รู้” - สามารถคำนวณได้)}$$

- ถ้า $\Phi = \psi_n$ จะได้ว่า $E[\Phi] = E_n$
- “ Φ ” ที่ทำให้ $\delta E[\Phi] = 0$ { หรือ $E[\Phi] = \text{“stationary”}$ } จะเป็น
 “eigenfunction” ตัวหนึ่งของ “ H ”
- “ $E[\Phi]$ ” จะเป็น “upper bound” ของ “ground state energy (E_0)”

$$E[\Phi] \geq E_0$$

วิธีการของ “Reyleigh-Ritz” Variational Method”

Step 1 “เลือก (อย่างมีเหตุผล!)” “trial function, Φ ” โดยให้

มี “variational parameter” อย่างน้อย 1 ตัว

Step 2 “คำนวณ” หา “functional”
$$E[\Phi] \equiv \frac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \equiv \frac{\int \Phi^* H \Phi dr}{\int \Phi^* \Phi dr}$$

Step 3 “minimizing” functional เทียบกับ “variational parameters”

$$\delta E[\Phi] = 0$$

“Variational Method” สำหรับ “ground state” ของ “two-electron atoms”

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r_1} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r_2} + \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r_{12}}$$

Step 1 เลือก “trial function”

ถ้าพิจารณาว่า “ผล” ของ “การที่มี electron มากกว่า 1 ตัว อยู่ใน atom” จะทำให้

“electron แต่ละตัว” จะเห็น “nucleus” มี “ประจุไฟฟ้าลดลง”

จาก “ Ze ” เป็น “ $Z_e e$ ”

{เรียก “ Z_e ” ว่า “effective” nuclear charge}

เนื่องจาก “electron ทั้งสองตัว” อยู่ในชั้น “1s” เหมือนกัน ดังนั้น จะได้ว่า

(i) ควรจะมี “ Z_e ” เท่ากัน และ (ii) ควรเลือก “trial function” เป็น

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Phi(r_1, r_2) = \psi_{1s}^{Z_e}(r_1) \psi_{1s}^{Z_e}(r_2) = \left(\frac{Z_e^3}{\pi a_0^3} \right) e^{-Z_e(r_1+r_2)/a_0}$$

เมื่อ

$$\psi_{1s}^{Z_e}(r) = \left(\frac{Z_e^3}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} e^{-Z_e r / a_0}$$

คือ “hydrogenic ground-state wavefunction” สำหรับกรณีที่ electron “เห็น” nucleus มี “effective charge” เป็น “ Z_e ”

→ ใช้ “ Z_e ” เป็น “variational parameter”

Step 2 “คำนวณ” หา “functional”

เนื่องจาก $\Phi(r_1, r_2) = \left(\frac{Z_e^3}{\pi a_0^3} \right) e^{-Z_e(r_1+r_2)/a_0}$ เป็น “normalized function”

ดังนั้น

$$E[\Phi] = \langle \Phi | H | \Phi \rangle$$

$$E[\Phi] = \langle \Phi | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r_1} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r_2} + \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r_{12}} | \Phi \rangle$$

เนื่องจาก

$$\begin{aligned} (1) \quad \langle \Phi | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 | \Phi \rangle &= \langle \psi_{1s}^{Z_e}(r_1) \psi_{1s}^{Z_e}(r_2) | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 | \psi_{1s}^{Z_e}(r_1) \psi_{1s}^{Z_e}(r_2) \rangle \\ &= \langle \psi_{1s}^{Z_e}(r_1) | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 | \psi_{1s}^{Z_e}(r_1) \rangle \\ &= \frac{1}{2} mc^2 \alpha^2 Z_e^2 = \langle \Phi | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 | \Phi \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (2) \quad \langle \Phi | \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r_1} | \Phi \rangle &= \langle \psi_{1s}^{Z_e}(r_1) \psi_{1s}^{Z_e}(r_2) | \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r_1} | \psi_{1s}^{Z_e}(r_1) \psi_{1s}^{Z_e}(r_2) \rangle \\ &= \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)} \langle \psi_{1s}^{Z_e}(r_1) | \frac{1}{r_1} | \psi_{1s}^{Z_e}(r_1) \rangle \\ &= mc^2 \alpha^2 ZZ_e = \langle \Phi | \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r_2} | \Phi \rangle \end{aligned}$$

$$(3) \quad \langle \Phi | \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} | \Phi \rangle = \langle \psi_{1s}^{Z_e}(r_1) \psi_{1s}^{Z_e}(r_2) | \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} | \psi_{1s}^{Z_e}(r_1) \psi_{1s}^{Z_e}(r_2) \rangle$$

$$= \frac{5 Z_e}{8 a_0} \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)} = \frac{5}{8} mc^2 \alpha^2 Z_e$$

ดังนั้น $E[\Phi] \rightarrow E(Z_e) = mc^2 \alpha^2 \left\{ Z_e^2 - 2ZZ_e + \frac{5}{8} Z_e \right\}$

Step 3 Minimizing the “functional” (เทียบกับ “variational parameter, Z_e ”)

$$\frac{dE}{dZ_e} = mc^2 \alpha^2 \left\{ 2Z_e - 2Z + \frac{5}{8} \right\} = 0$$

$$\rightarrow 2Z_e - 2Z + \frac{5}{8} = 0 \quad \rightarrow Z_e = Z - \frac{5}{16}$$

$$\rightarrow \text{“Screening Constant”}: S \equiv Z - Z_e = \frac{5}{16}$$

“Lowest Energy” ที่ได้จากการเลือกใช้ “trial function” ในรูป

$$\Phi(r_1, r_2) = \left(\frac{Z_e^3}{\pi a_0^3} \right) e^{-Z_e(r_1+r_2)/a_0}$$

หาได้โดย แทนค่า $Z_e = Z - \frac{5}{16}$ ลงใน “functional”

$$E(Z_e) = mc^2 \alpha^2 \left\{ Z_e^2 - 2ZZ_e + \frac{5}{8}Z_e \right\}$$

$$E(Z_e = Z - \frac{5}{16}) = mc^2 \alpha^2 \left\{ \left(Z - \frac{5}{16} \right)^2 - 2Z \left(Z - \frac{5}{16} \right) + \frac{5}{8} \left(Z - \frac{5}{16} \right) \right\}$$

$$E(Z_e = Z - \frac{5}{16}) = mc^2 \alpha^2 \left\{ -Z^2 + \frac{5}{8}Z - \frac{25}{256} \right\} = -mc^2 \alpha^2 \left(Z - \frac{5}{16} \right)^2$$

$$E(Z_e = Z - \frac{5}{16}) = -mc^2 \alpha^2 \left(Z - \frac{5}{16} \right)^2 = -mc^2 \alpha^2 Z_e^2 = -Z_e^2 \quad (\text{a.u.})$$

สำหรับ “helium atom (*He*)” → $Z = 2$

↓

$$Z_e = 2 - \frac{5}{16} = \frac{27}{16}$$

↓

$$E_0(\text{He}) = -\left(\frac{27}{16}\right)^2 = -2.848 \text{ (a.u.)}$$

(a.u.)	H^-	He	Li^+	Be^{2+}	B^{3+}	C^{4+}
$E_0^{(0)}$	-1	-4	-9	-16	-25	-36
$E_0^{(0)} + E_0^{(1)}$	-0.375	-2.750	-7.125	-13.50	-21.88	-32.25
$-Z_e^2$	-0.473	-2.848	-7.222	-13.60	-21.97	-32.35
E_0^{exact}	-0.528	-2.905	-7.280	-13.66	-22.03	-32.41

- “ $-Z_e^2$ ” ได้จาก “variational method” โดยใช้ “simple trial function”
- E_0^{exact} ได้จาก “variational method” โดยใช้ “elaborate trial functions”
 {ไม่ใช่ค่าจากการทดลอง (แต่ก็ใกล้เคียงมาก) – ยังไม่ได้คำนึงถึง “nuclear motion”, “relativistic corrections”, ... }