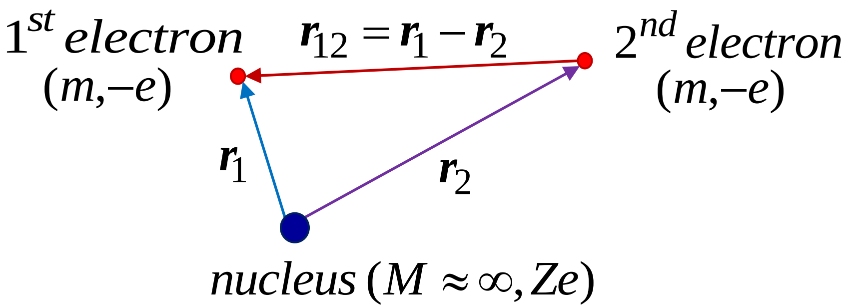
SCPY321 Atomic and Molecular Physics

"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

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_1} - \frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_2} + \frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_{12}}$$

โดย

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

$-\frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_i}$ = Coulomb "attractive" interaction ระหว่าง "i^{th} electron" กับ "nucleus"

$+\frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_{12}}$ = Coulomb "repulsive" interaction ระหว่าง "1st electron" กับ "2nd electron"

เนื่องจาก เรารู้ว่า "electron" มี "spin (intrinsic angular momentum)" ดังนั้น

ใน "wavefunctions" จะต้องมี "ส่วนที่มีบรรยาย spin" ด้วย

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_1} - \frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_2} + \frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_{12}}$$

เนื่องจาก Hamiltonian (*i*) ไม่ขึ้นกับ "เวลา" อย่างชัดเจน และ (*ii*) ไม่ขึ้นกับ "spin" ดังนั้น

สามารถแยก "spatial (space)", "spin" และ "time (temporal)" parts ได้

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

โดยที่ (1) เขียน "q_i" แทน ทั้ง "spatial" และ "spin" coordinates ของ "i^{th} electron"

(2) $\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)$ หาได้จากการแก้สมการ "time-independent" Schrödinger equation

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_1} - \frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_2} + \frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_{12}}\right]\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = E\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)$$

(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”}

$\updownarrow$

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

$\downarrow$

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

$\downarrow$

“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 “ไม่เปลี่ยน” 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 $\mathbf{r}_1 \leftrightarrow \mathbf{r}_2$)

$$H(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_1} - \frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_2} + \frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_{12}} = H(\mathbf{r}_2,\mathbf{r}_1)$$

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}" ≡ "Permutation" operator

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

“Eigenvalues” ของ “Permutation Operator”

จาก

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

(นิยามของ “permutation operator”)

และ

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

(นิยามของ “eigenvalue equation”)

จะได้

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

“opearate ซ้ำ” ด้วย “P_{12}” จะได้

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

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

$$\lambda^2=1$$

นั่นคือ

$$\lambda=\pm 1$$

ในกรณีที่ $\lambda = +1$ จะได้

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

นั่นคือ "spatial wavefunction" จะมีสมบัติ "space-symmetric"

เขียนแทนด้วย "$\psi_+(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)$"

เรียก "states" ที่มี "space-symmetric wavefunction" ว่า "para states"

ในกรณีที่ $\lambda = -1$ จะได้

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

นั่นคือ "spatial wavefunction" จะมีสมบัติ "space-antisymmetric"

เขียนแทนด้วย "$\psi_-(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)$"

เรียก "states" ที่มี "space-antisymmetric wavefunction" ว่า "ortho states"

"Spin Wavefunctions, $\chi(1,2)$"

"$\boldsymbol{S}_i$" = "spin" ของ "i^{th} electron"

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

$\because$ "$\boldsymbol{S}_i$" เป็น "สมบัติเฉพาะ" ของ "i^{th} electron" $\rightarrow$ $[\boldsymbol{S}_i , \boldsymbol{S}_j] = 0$ สำหรับ $i \neq j$

"basic spin functions" ของ "i^{th} electron" $\begin{cases} \chi_{1/2,+1/2}(i) = \alpha(i) \rightarrow \text{"spin up"} \\ \chi_{1/2,-1/2}(i) = \beta(i) \rightarrow \text{"spin down} \end{cases}$

"eigenvalue" ของ $\boldsymbol{S}_i^2$ 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 $m_{\ell i} = \pm (½)\hbar$

$\boldsymbol{S} = \boldsymbol{S}_1 + \boldsymbol{S}_2$ = "total (electronic) spin"

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

$$\boldsymbol{S}^2 = (\boldsymbol{S}_1 + \boldsymbol{S}_2)\bullet(\boldsymbol{S}_1 + \boldsymbol{S}_2) = \boldsymbol{S}_1^2 + \boldsymbol{S}_2^2 + 2\boldsymbol{S}_1 \bullet \boldsymbol{S}_2 = \frac{3}{2}\hbar^2 + 2\boldsymbol{S}_1 \bullet \boldsymbol{S}_2$$

"eigenvalues" ของ "$\boldsymbol{S}^2$" 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

$\chi_1(1,2) = \alpha(1)\alpha(2)$ หรือ $(\uparrow\uparrow)$ $\qquad$ $\chi_2(1,2) = \alpha(1)\beta(2)$ หรือ $(\uparrow\downarrow)$

$\chi_3(1,2) = \beta(1)\alpha(2)$ หรือ $(\downarrow\uparrow)$ $\qquad$ $\chi_4(1,2) = \beta(1)\beta(2)$ หรือ $(\downarrow\downarrow)$

อย่างไรก็ตาม uncoupled spin wavefunctions "ไม่เหมาะ" ที่จะใช้บรรยาย

"spin states" ของ "ระบบที่ประกอบ 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)

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

นอกจากนี้ เราพบว่า (การบ้าน)

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

{ จาก $$\boldsymbol{S}^2\begin{Bmatrix}\chi_1\\ \chi_4\end{Bmatrix}=[\tfrac{3}{2}\hbar^2+2\boldsymbol{S}_1\bullet\boldsymbol{S}_2]\begin{Bmatrix}\chi_1\\ \chi_4\end{Bmatrix}=2\hbar^2\begin{Bmatrix}\chi_1\\ \chi_4\end{Bmatrix}=S(S+1)\hbar^2\begin{Bmatrix}\chi_1\\ \chi_4\end{Bmatrix}$$

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

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

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 $\chi_4(1,2)$ }

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

{ 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

$$\boldsymbol{S}^2\begin{Bmatrix}\chi_2\\ \chi_3\end{Bmatrix}=[\tfrac{3}{2}\hbar^2+2\boldsymbol{S}_1\bullet\boldsymbol{S}_2]\begin{Bmatrix}\chi_2\\ \chi_3\end{Bmatrix}=\hbar^2\{\chi_2+\chi_3\}$$

("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 “$\mathbf{S}^2$” และ “S_z”

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

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

“ $\chi_+(1,2)$ ” 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 "$\mathbf{S}^2$" และ "S_z"
ซึ่งสามารถ "ถูกระบุ" โดยใช้ค่า "S" และ "M_S"

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

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

ดังนั้น "total wavefunctions" ของ "two-electron atoms" ที่สอดคล้องกับ "Pauli's Exclusion Principle" คือ

(1) "space symmetric" $\times$ "spin antisymmetric"

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

"para states" "singlet"

$\rightarrow$ "para states" must always be "spin singlets".

(2) "space antisymmetric" $\times$ "spin symmetric"

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

"ortho states" "triplet"

$\rightarrow$ "ortho states" must always be "spin triplets".

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

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

“X” เป็น “Capital Letter” ซึ่งเขียนแทน

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

$$\begin{array}{cccccccc} L & \rightarrow & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & \cdots \\ \downarrow & & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \\ X & \rightarrow & S & P & D & F & G & \cdots \end{array}$$

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

“$2S + 1$” ≡ “multiplicity”

สำหรับ “two-electron atom” :

$s_1 = \frac{1}{2}$ และ $s_2 = \frac{1}{2}$ ดังนั้น $S = \begin{cases} 0 \\ 1 \end{cases}$ 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 }

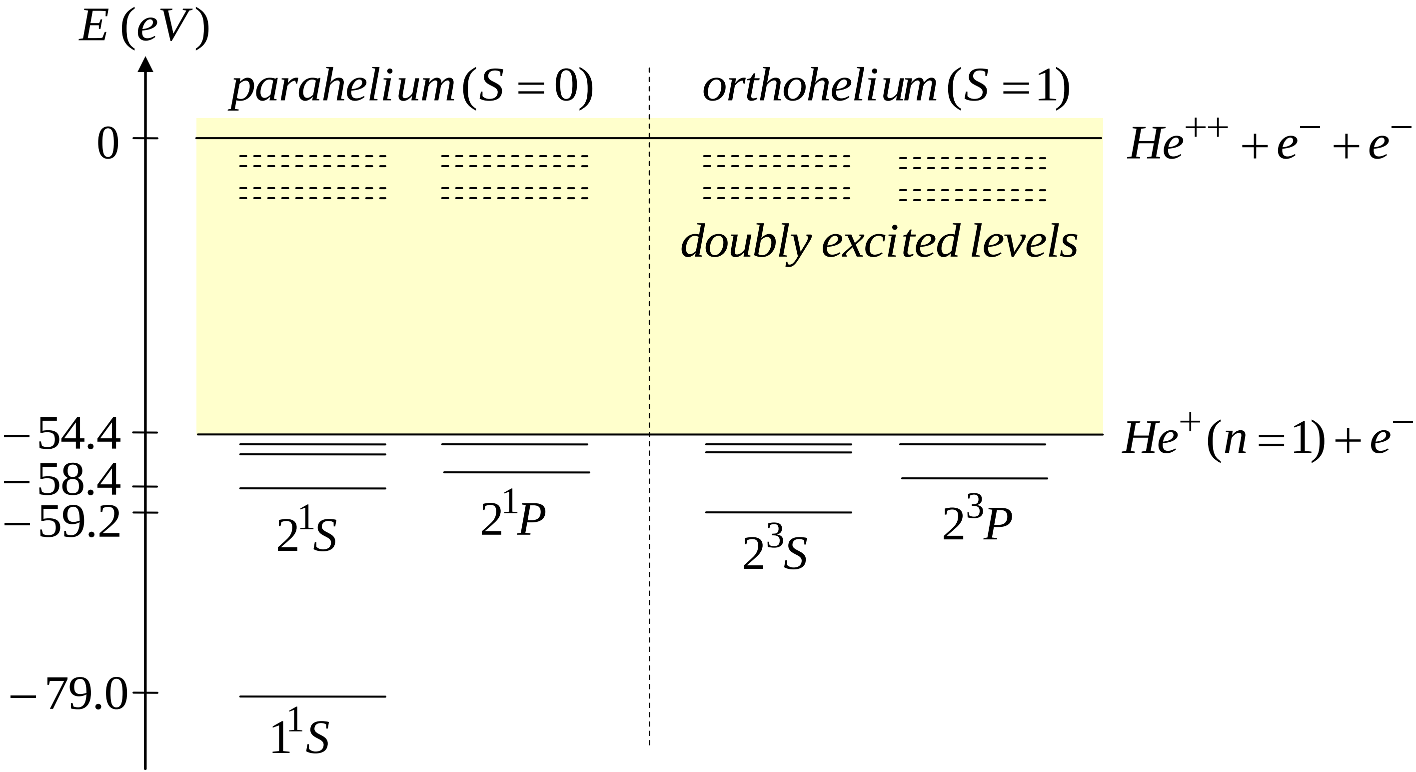
"spectroscopic notation" ของ "atomic energy level" ของ "$1s\, n\ell$–configuration"

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

"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 $\psi_+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$" { $\because$ $\psi_-(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0$ }
ดังนั้น "spin part จะเป็น "singlet" ($S = 0 \rightarrow 2S + 1 = 1$) เท่านั้น"


$E\,(eV)$
$parahelium\,(S=0)$
$orthohelium\,(S=1)$
0
$He^{++}+e^{-}+e^{-}$
doubly excited levels
-54.4
-58.4
-59.2
$He^{+}(n=1)+e^{-}$
2^1S
2^1P
2^3S
2^3P
-79.0
1^1S

“Total Wavefunctions” (รวม “Temporal Part”) ของ “Two-electron Atoms”
ที่สอดคล้องกับ “Pauli’s Exclusion Principle” คือ

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

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

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

“para states” “singlet”

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

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

“ortho states” “triplet”

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

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

การแก้สมการ “time-independent” Schrödinger equation

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2-\frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_1}-\frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_2}+\frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_{12}}\right]\psi_{\pm}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=E\psi_{\pm}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$$

เทอม $\boxed{\dfrac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_{12}}}$ (ซึ่งขึ้นกับทั้ง $\boldsymbol{r}_1$ และ $\boldsymbol{r}_2$) 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”

$$H = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_1} - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_2} \right\} + \frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_{12}} = H_0 + H'$$

โดยที่ “H'” คือ “perturbation” : $H' = +\dfrac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_{12}}$

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

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_1} - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_2} = H_1 + H_2 = \sum_{i=1}^{2} H_i$$

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_i} = \text{“Hydrogenic Hamiltonian”}$$

ดังนั้น "zeroth-order" Schrödinger equation คือ

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

เนื่องจาก "H_i" ขึ้นกับ "$\boldsymbol{r}_i$" เท่านั้น ดังนั้น สามารถ "แยกตัวแปรได้ (separable)" และถ้า "ไม่" คำนึงถึง "symmetry property" ของ "wavefunctions" จะได้ว่า

$$\psi^{(0)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=\psi_{n_1\ell_1 m_{\ell 1}}(\boldsymbol{r}_1)\,\psi_{n_2\ell_2 m_{\ell 2}}(\boldsymbol{r}_2)$$

$$E^{(0)}=E^{(0)}_{n_1n_2}=E_{n_1}+E_{n_2}=-\frac{mc^2\alpha^2Z^2}{2}\left\{\frac{1}{n_1^2}+\frac{1}{n_2^2}\right\}=-13.6Z^2\left\{\frac{1}{n_1^2}+\frac{1}{n_2^2}\right\}(\mathrm{eV})$$

{ เรารู้ว่า "solutions" ของ "Hydrogenic Hamiltonian" คือ

$$\boxed{\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2-\frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r}\right]\psi_{n\ell m_\ell}(\boldsymbol{r})=E_n\psi_{n\ell m_\ell}(\boldsymbol{r})}$$

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

"Exchange Degeneracy" : เนื่องจาก "electrons" เป็น "identical particles" ดังนั้น

"การสลับที่ electrons" จะ "ไม่ทำให้พลังงานเปลี่ยนไป"

$\psi^{(0)}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)$ กับ $\psi^{(0)}(\boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_1)$ จะมี "พลังงานเท่ากัน" → "exchange degeneracy"

$$\{\ P_{12}\psi^{(0)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) = \psi^{(0)}(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_1) = \psi_{n_1\ell_1 m_{\ell 1}}(\boldsymbol{r}_2)\,\psi_{n_2\ell_2 m_{\ell 2}}(\boldsymbol{r}_1)\ \}$$

ถ้า คำนึงถึง "symmetry property" ของ "wavefunctions"

"spatial wavefunctions" ต้องมีสมบัติ

"symmetric" หรือไม่ก็ "antisymmetric" (ภายใต้ "การสลับที่ electrons")

จะได้ว่า "proper" zeroth-order wavefunctions คือ

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

$$\psi_{\pm}^{(0)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\{\psi_{n_1\ell_1 m_{\ell 1}}(\boldsymbol{r}_1)\,\psi_{n_2\ell_2 m_{\ell 2}}(\boldsymbol{r}_2) \pm \psi_{n_1\ell_1 m_{\ell 1}}(\boldsymbol{r}_2)\,\psi_{n_2\ell_2 m_{\ell 2}}(\boldsymbol{r}_1)\}$$

{ "+" → "symmetric" ≡ "para" และ "–" → "antisymmetric" ≡ "ortho" }

"Independent Particle Model"

"แบบจำลอง" ที่ "ง่ายที่สุด" $\rightarrow$ "ไม่มี interaction ระหว่าง electrons ด้วยกัน"

"ไม่คิด" electron-electron repulsive interaction $\dfrac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_{12}}$

ดังนั้น

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

$$\psi_\pm(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\{\psi_{n_1\ell_1 m_{\ell 1}}(\boldsymbol{r}_1)\psi_{n_2\ell_2 m_{\ell 2}}(\boldsymbol{r}_2)\pm\psi_{n_1\ell_1 m_{\ell 1}}(\boldsymbol{r}_2)\psi_{n_2\ell_2 m_{\ell 2}}(\boldsymbol{r}_1)\}$$

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"}

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

(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

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

{1 a.u. (atomic unit) = 2 × 13.6 eV = 27.2 eV}

ในขณะที่ "ค่าจากการทดลอง" คือ

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

→ $error \approx 38\%$

"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

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

→ $error \approx 11\%$

→ “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

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

→ $error \approx 89\%$

→ “ผลแย่ลง” เมื่อใช้กับ two-electron atoms ที่มี “Z เล็กลง”

"Excited states" → จะพิจารณาเฉพาะ "genuinely" discrete excited states

{ซึ่งมี "electron configuration" เป็น "1s $n\ell$"}

{ มี "electron" อยู่ใน "ground state (1s)" หนึ่งตัว และ อยู่ใน "excited state ($n\ell$)" หนึ่งตัว }

→ "ground state (1s)" → $n_1 = 1,\ \ell_1 = 0$ และ $m_{\ell 1} = 0$

→ "excited state ($n\ell$)" → $n_2 = n\ (>1),\ \ell_2 = \ell$ และ $m_{\ell 2} = m_\ell$

→ "proper" (zeroth-order) spatial wavefunctions คือ

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

→ 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

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

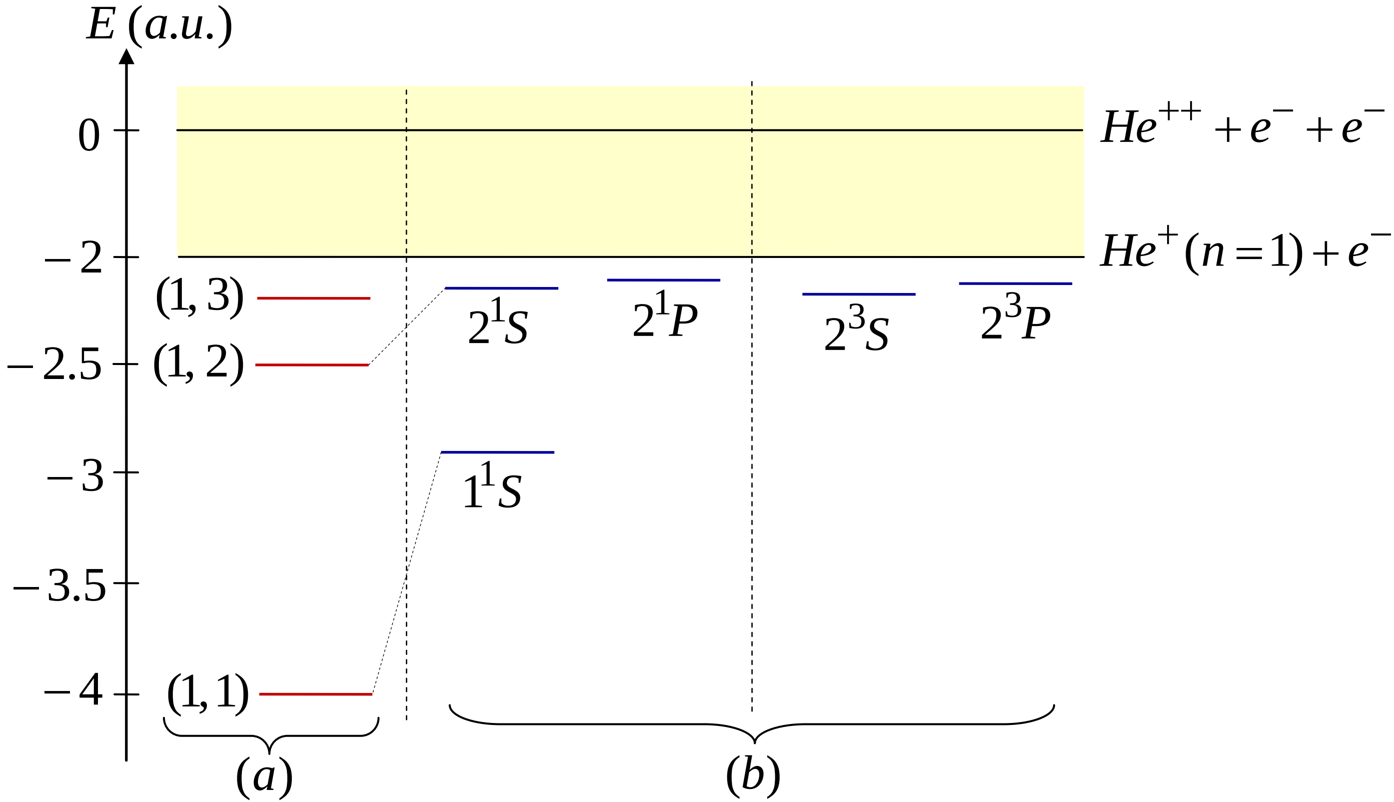
"ค่าจากการทดลอง" คือ (1 a.u. = 27.2 eV)

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

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

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

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



(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”

$$H' = \frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_{12}} = \text{“perturbation”}$$

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

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

(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

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

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

$$E_0^{(1)} = \int \psi_{100}^*(r_1)\,\psi_{100}(r_2)\,\frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_{12}}\,\psi_{100}(r_1)\,\psi_{100}(r_2)\,d\mathbf{r}_1\,d\mathbf{r}_2$$

$$E_0^{(1)} = \int \left|\psi_{100}(r_1)\right|^2 \frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_{12}} \left|\psi_{100}(r_2)\right|^2 d\mathbf{r}_1\,d\mathbf{r}_2$$

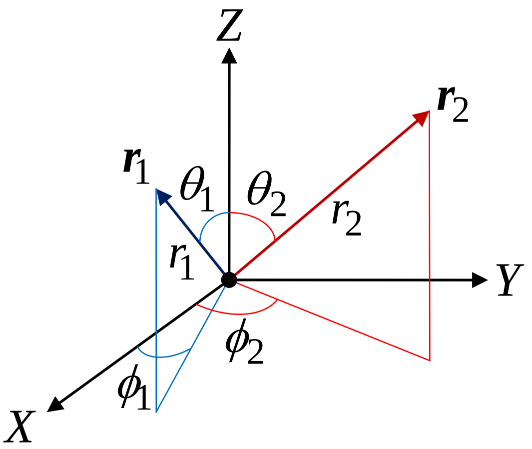
เนื่องจาก $\psi_{100}(\mathbf{r}) = \psi_{100}(r) = \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} e^{-Zr/a_0}$ โดยที่ $a_0 = \frac{(4\pi\varepsilon_0)\hbar^2}{me^2}$ ดังนั้น

$$E_0^{(1)} = \int \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3}\right) e^{-2Zr_1/a_0} \frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_{12}} \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3}\right) e^{-2Zr_2/a_0}\,d\mathbf{r}_1\,d\mathbf{r}_2$$

$$E_0^{(1)} = \left(\frac{Z^6}{\pi^2 a_0^6}\right) \frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)} \int e^{-2Z(r_1+r_2)/a_0} \left(\frac{1}{r_{12}}\right) d\mathbf{r}_1\,d\mathbf{r}_2$$

Evaluation of $\int e^{-2Z(r_1+r_2)/a_0}\left(\frac{1}{r_{12}}\right) d\boldsymbol{r}_1\, d\boldsymbol{r}_2$

ขั้นที่ 1 เขียน volume elements ($d\boldsymbol{r}_1$ และ $d\boldsymbol{r}_2$) โดยเลือกใช้ "spherical coordinates"



$$d\boldsymbol{r}_1 = r_1^2 dr_1 d\Omega_1$$

และ

$$d\boldsymbol{r}_2 = r_2^2 dr_2 d\Omega_2$$

เมื่อ

"$d\Omega_i$" คือ "solid angle (มุมตัน)"

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

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

ขั้นที่ 2 เขียน $\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|}$ ในเทอมของ $Y_{\ell m_\ell}(\theta,\phi)$ "spherical harmonics"

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

เมื่อ

"$r_<$ ($r_>$)" คือ ค่าที่ "น้อยกว่า (มากกว่า)" ระหว่าง "r_1" กับ "r_2"

$$\frac{r_<^\ell}{r_>^{\ell+1}} = \begin{cases} \dfrac{r_2^\ell}{r_1^{\ell+1}} & if \quad r_1 > r_2 \\[2ex] \dfrac{r_1^\ell}{r_2^{\ell+1}} & if \quad r_1 < r_2 \end{cases}$$

$$\downarrow$$

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

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

$$\downarrow$$

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

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

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

ขั้นที่ 3 พิจารณา “angular integral”

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

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

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

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

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

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

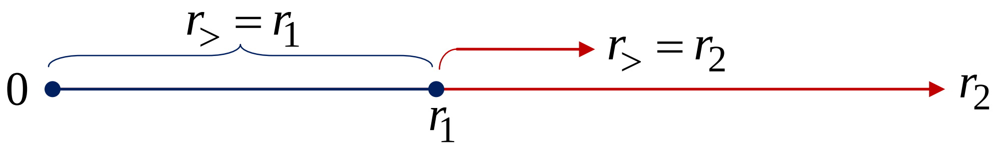
โดยที่ $$I_0(r) = \int_0^\infty r_1^2 dr_1 \int_0^\infty r_2^2 dr_2\, e^{-2Z(r_1+r_2)/a_0}\left(\frac{1}{r_>}\right)$$

(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 $$\int e^{-2Z(r_1+r_2)/a_0} \left(\frac{1}{r_{12}} \right) d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{r}_2 = (4\pi)^2\, I_0(r) = (4\pi)^2 \frac{5}{128} \frac{a_0^5}{Z^5}$$

จาก $$E_0^{(1)} = \left(\frac{Z^6}{\pi^2 a_0^6} \right) \frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)} \int e^{-2Z(r_1+r_2)/a_0} \left(\frac{1}{r_{12}} \right) d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{r}_2$$ จะได้ว่า

"first-order energy correction" สำหรับ "ground state" คือ

$$E_0^{(1)} = \frac{5}{8} \frac{Z}{a_0} \frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)} = \left(\frac{5}{8} \right) mc^2 \alpha^2 Z$$

นั่นคือ โดยใช้ "first-order time-independent perturbation theory" จะได้ว่า

"พลังงาน" ของ "ground state" ของ "two-electron atom" คือ

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

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

(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 $n\ell$" ($n \geq 2$)}

→ "zeroth-order (unperturbed) spatial wavefunction" คือ

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

→ "zeroth-order (unperturbed) energy" คือ

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

→ "$\psi_{\pm}^{(0)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$" ขึ้นกับ "$n$", "$\ell$" และ "$m_\ell$" 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”

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

↓

$$H' = \frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_{12}}$$

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

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

$A \equiv \psi_{100}(\mathbf{r}_1)\,\psi_{n\ell m_\ell}(\mathbf{r}_2)$ และ $B \equiv \psi_{100}(\mathbf{r}_2)\,\psi_{n\ell m_\ell}(\mathbf{r}_1)$

↓

$$E^{(1)}_{1n\pm} = \tfrac{1}{2}\langle A \pm B | H' | A \pm B \rangle$$

$$E^{(1)}_{1n\pm} = \tfrac{1}{2}\left\{\langle A|H'|A\rangle \pm \langle A|H'|B\rangle \pm \langle B|H'|A\rangle + \langle B|H'|B\rangle\right\}$$

เนื่องจาก $\langle A|H'|A\rangle = \langle B|H'|B\rangle$ และ $\langle A|H'|B\rangle = \langle B|H'|A\rangle$ ดังนั้น

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

{ ในการ คำนวณ "matrix elements" จะมีการ integrate ทั่วบริเวณที่ wavefunctions ไม่เป็นศูนย์ โดยมี "$\boldsymbol{r}_1$" และ "$\boldsymbol{r}_2$" เป็น "integration variables" ดังนั้น

$$\begin{aligned}\langle A|H'|A\rangle &= \left\langle \psi_{100}(\boldsymbol{r}_1)\,\psi_{n\ell m_\ell}(\boldsymbol{r}_2)\middle|H'\middle|\psi_{100}(\boldsymbol{r}_1)\,\psi_{n\ell m_\ell}(\boldsymbol{r}_2)\right\rangle \\ &= \left\langle \psi_{100}(\boldsymbol{r}_2)\,\psi_{n\ell m_\ell}(\boldsymbol{r}_1)\middle|H'\middle|\psi_{100}(\boldsymbol{r}_2)\,\psi_{n\ell m_\ell}(\boldsymbol{r}_1)\right\rangle = \langle B|H'|B\rangle\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\langle A|H'|B\rangle &= \left\langle \psi_{100}(\boldsymbol{r}_1)\,\psi_{n\ell m_\ell}(\boldsymbol{r}_2)\middle|H'\middle|\psi_{100}(\boldsymbol{r}_2)\,\psi_{n\ell m_\ell}(\boldsymbol{r}_1)\right\rangle \\ &= \left\langle \psi_{100}(\boldsymbol{r}_2)\,\psi_{n\ell m_\ell}(\boldsymbol{r}_1)\middle|H'\middle|\psi_{100}(\boldsymbol{r}_1)\,\psi_{n\ell m_\ell}(\boldsymbol{r}_2)\right\rangle = \langle B|H'|A\rangle\end{aligned}$$

}

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

$$J \equiv \langle A|H'|A\rangle = \left\langle \psi_{100}(\mathbf{r}_1)\,\psi_{n\ell m_\ell}(\mathbf{r}_2) \middle| \frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_{12}} \middle| \psi_{100}(\mathbf{r}_1)\,\psi_{n\ell m_\ell}(\mathbf{r}_2) \right\rangle$$

$$J = \frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)} \int \psi^*_{100}(\mathbf{r}_1)\,\psi^*_{n\ell m_\ell}(\mathbf{r}_2)\,\frac{1}{r_{12}}\,\psi_{100}(\mathbf{r}_1)\,\psi_{n\ell m_\ell}(\mathbf{r}_2)\,d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

$$J = \frac{1}{(4\pi\varepsilon_0)} \int \underbrace{(-e)|\psi_{100}(\mathbf{r}_1)|^2}_{\rho(\mathbf{r}_1)}\,\frac{1}{r_{12}}\,\underbrace{(-e)|\psi_{n\ell m_\ell}(\mathbf{r}_2)|^2}_{\rho(\mathbf{r}_2)}\,d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

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

$$J = \frac{1}{(4\pi\varepsilon_0)} \int \rho(\mathbf{r}_1)\,\frac{1}{r_{12}}\,\rho(\mathbf{r}_2)\,d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

"Coulomb interaction" ระหว่าง "charge distributions ของ electrons" ทั้งสอง

เรียก "J" ว่า "Coulomb Integral" หรือ "Direct Integral"

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

$$K \equiv \langle A|H'|B\rangle = \left\langle \psi_{100}(\boldsymbol{r}_1)\,\psi_{n\ell m_\ell}(\boldsymbol{r}_2) \left| \frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_{12}} \right| \psi_{100}(\boldsymbol{r}_2)\,\psi_{n\ell m_\ell}(\boldsymbol{r}_1) \right\rangle$$

$$K = \frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)} \int \psi^*_{100}(\boldsymbol{r}_1)\,\psi^*_{n\ell m_\ell}(\boldsymbol{r}_2)\,\frac{1}{r_{12}}\,\psi_{100}(\boldsymbol{r}_2)\,\psi_{n\ell m_\ell}(\boldsymbol{r}_1)\,d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2$$

$\updownarrow$

K = "matrix element" ของ "Coulomb repulsive interaction $\dfrac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_{12}}$"

ระหว่าง "2 states" ที่มีการ "สลับ electron" กัน

$\downarrow$

เรียก "K" ว่า "exchange integral"

โดยใช้ (1) $$\psi_{n\ell m_\ell}(\mathbf{r}) = R_{n\ell}(r)Y_{\ell m_\ell}(\theta,\phi)$$

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

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

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

(b) $$\int d\Omega\, Y_{\ell_1 m_{\ell 1}}(\theta,\phi)Y_{\ell_2 m_{\ell 2}}(\theta,\phi)Y_{\ell_3 m_{\ell 3}}(\theta,\phi)$$
$$= (-1)^{m_3}\left[\frac{(2\ell_1+1)(2\ell_2+1)}{4\pi(2\ell_3+1)}\right]^{1/2}\times$$
$$\underbrace{\langle \ell_1\ell_2 00|\ell_3 0\rangle}\underbrace{\langle \ell_1\ell_2 m_2 m_2|\ell_3 - m_3\rangle}$$

“Clebsch-Gordan Coefficients”

จะได้ว่า (1) "Coulomb Integral" (หรือ "Direct Integral") จะมีรูปเป็น

$$J \rightarrow \quad J_{n\ell} = \frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)} \int_0^\infty dr_2 r_2^2 R_{n\ell}^2(r_2) \int_0^\infty dr_1 r_1^2 R_{10}^2(r_1) \left(\frac{1}{r_>}\right)$$

และ (2) "exchange integral" จะมีรูปเป็น

$$K \rightarrow \quad K_{n\ell} = \frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)} \frac{1}{(2\ell+1)} \int_0^\infty dr_2 r_2^2 R_{10}(r_2) R_{n\ell}(r_2) \int_0^\infty dr_1 r_1^2 R_{10}(r_1) R_{n\ell}(r_1) \left(\frac{r_<^\ell}{r_>^{\ell+1}}\right)$$

โดยที่

(*i*) ทั้ง "$J_{n\ell}$" และ "$K_{n\ell}$" จะมีค่าเป็น "บวก" โดยมีค่า "ขึ้นกับ n และ ℓ" แต่ "ไม่ขึ้นกับ m_ℓ"

(*ii*) $$J_{n\ell} > K_{n\ell}$$

(*iii*) สำหรับ "แต่ละค่า" ของ "n"

ค่าของ "$J_{n\ell}$" จะ "เพิ่มขึ้น" เมื่อ "ℓ เพิ่มขึ้น"

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

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

และ "first-order energies" สำหรับ "genuinely discrete excited states" คือ

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

"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, $K_{n\ell}$"

ทำไม “spin singlet” จึง มีพลังงาน “สูงกว่า”?

“spin singlet” $\rightarrow$ “spin antisymmetric”

$\updownarrow$

“space symmetric (para)”

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

$\downarrow$

“มีโอกาส” ที่ electrons จะ “อยู่ใกล้กัน”

$\downarrow$

รู้สึกถึง แรง “ผลัก” ทางไฟฟ้า “มากกว่า”

$\downarrow$

“พลังงานสูงกว่า”

"spin triplet" $\rightarrow$ "spin symmetric"

$\updownarrow$

"space antisymmetric (ortho)"

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

$\downarrow$

"ไม่มีโอกาส" ที่ electrons จะ "อยู่ใกล้กัน"

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

$\downarrow$

รู้สึกถึง แรง "ผลัก" ทางไฟฟ้า "น้อยกว่า"

$\downarrow$

"พลังงานต่ำกว่า"

ในกรณีของ "first excited states" $\rightarrow$ มี "electron configuration" เป็น "1s 2ℓ"

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

จาก

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

จะได้

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

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

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

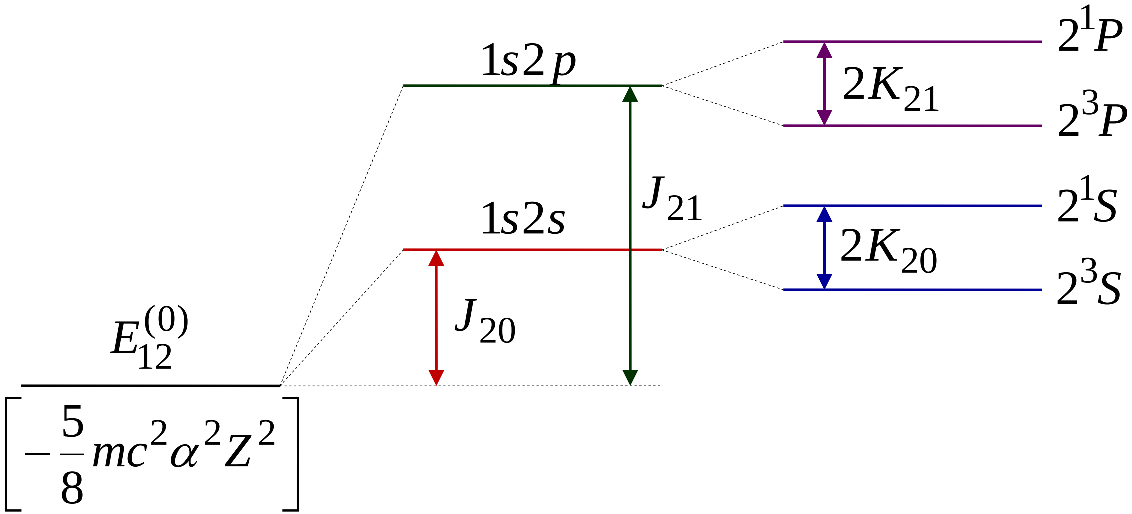
$$E(2^3S) = -\frac{5}{8}mc^2\alpha^2Z^2 + J_{20} - K_{20}$$

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

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

$J_{21} > J_{20}$ $\rightarrow$ "$1s2p$" 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)

$$E[\Phi] \equiv \frac{\langle\Phi|H|\Phi\rangle}{\langle\Phi|\Phi\rangle} \equiv \frac{\int \Phi^* H\Phi\, d\mathbf{r}}{\int \Phi^*\Phi\, d\mathbf{r}} \equiv$$ "functional" ("รู้" – สามารถคำนวณได้)

→ ถ้า $\Phi = \psi_n$ จะได้ว่า $E[\Phi] = E_n$

→ "Φ" ที่ทำให้ $\delta E[\Phi] = 0$ {หรือ $E[\Phi] =$ "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" $E[\Phi] \equiv \dfrac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \equiv \dfrac{\int \Phi^* H \Phi \, d\mathbf{r}}{\int \Phi^* \Phi \, d\mathbf{r}}$

Step 3 "minimizing" functional เทียบกับ "variational parameters"

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

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

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_1} - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_2} + \frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_{12}}$$

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 “$Z_e e$” 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 "$Z_e e$"

→ 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

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

$$E[\Phi] = \left\langle \Phi \right| -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_1} - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_2} + \frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_{12}} \left| \Phi \right\rangle$$

เนื่องจาก

(1)
$$\left\langle \Phi \right| -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 \left| \Phi \right\rangle = \left\langle \psi_{1s}^{Z_e}(r_1)\psi_{1s}^{Z_e}(r_2) \right| -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 \left| \psi_{1s}^{Z_e}(r_1)\psi_{1s}^{Z_e}(r_2) \right\rangle$$
$$= \left\langle \psi_{1s}^{Z_e}(r_1) \right| -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 \left| \psi_{1s}^{Z_e}(r_1) \right\rangle$$
$$= \frac{1}{2}mc^2\alpha^2 Z_e^2 = \left\langle \Phi \right| -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 \left| \Phi \right\rangle$$

(2)
$$\left\langle \Phi \right| \frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_1} \left| \Phi \right\rangle = \left\langle \psi_{1s}^{Z_e}(r_1)\psi_{1s}^{Z_e}(r_2) \right| \frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_1} \left| \psi_{1s}^{Z_e}(r_1)\psi_{1s}^{Z_e}(r_2) \right\rangle$$
$$= \frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)} \left\langle \psi_{1s}^{Z_e}(r_1) \right| \frac{1}{r_1} \left| \psi_{1s}^{Z_e}(r_1) \right\rangle$$
$$= mc^2\alpha^2 Z Z_e = \left\langle \Phi \right| \frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_2} \left| \Phi \right\rangle$$

(3) $$\left\langle \Phi \middle| \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \middle| \Phi \right\rangle = \left\langle \psi_{1s}^{Z_e}(r_1)\psi_{1s}^{Z_e}(r_2) \middle| \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \middle| \psi_{1s}^{Z_e}(r_1)\psi_{1s}^{Z_e}(r_2) \right\rangle$$
$$= \frac{5}{8}\frac{Z_e}{a_0}\frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)} = \frac{5}{8}mc^2\alpha^2 Z_e$$

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")

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

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

$\rightarrow$ "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)” $\rightarrow$ $Z = 2$

$\downarrow$

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

$\downarrow$

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

(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", …}