บทที่ 2
ทฤษฎีเพอเทอเบชัน

การแก้ปัญหากลศาสตร์ของคลื่นบางระบบ เช่น ปัญหาเกี่ยวกับโครงสร้างของฮีเลียมอะตอมซึ่งเป็นระบบที่ประกอบด้วย 3 อนุภาค เราไม่สามารถหาคำตอบที่แน่นอนได้โดยตรงจากสมการชโรดินเจอร์ วิธีการอันหนึ่งที่สามารถช่วยแก้ปัญหาดังกล่าวได้ก็คือ การอธิบายด้วยทฤษฎีเพอเทอเบชัน นั่นคือ ต้องเลือกพจน์ (term) พจน์หนึ่งในระบบซึ่งถ้าละพจน์นี้ออกไปแล้วทำให้เราสามารถหาคำตอบของส่วนที่เหลือได้ถูกต้องแน่นอนตามวิธีที่กล่าวแล้วในบทที่ 1 คำตอบที่ได้ในตอนแรกนี้จึงเป็นคำตอบโดยประมาณของสมการคลื่นที่แท้จริงของระบบ คำตอบที่แท้จริงจะได้จากการบวกบางพจน์ที่มีค่าน้อยลงไป อาจบวกเพียงพจน์เดียวหรือมากกว่าหนึ่งพจน์ก็ได้ ขึ้นอยู่กับว่าต้องการความถูกต้องของคำตอบมากน้อยแค่ไหน พจน์ต่าง ๆ ที่เราบวกเข้าไปนี้เราเรียกว่า **เพอเทอเบชัน** อย่างไรก็ตามผลที่ได้ของคำตอบในตอนแรกกับคำตอบที่รวมเพอเทอเบชันแล้วควรแตกต่างกันไม่มากนัก

2.1 ทฤษฎีเพอเทอเบชันอันดับหนึ่ง

พิจารณาสมการคลื่นที่แท้จริงของระบบซึ่งอยู่ในรูป

$$H\psi - E\psi = 0 \qquad (2.1)$$

โดย

$$H = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_i \frac{1}{m_i}\nabla_i^2 + V \qquad (2.2)$$

ให้โอเปอเรเตอร์ H เป็นฟังก์ชันที่สามารถกระจายให้อยู่ในพจน์ของพารามิเตอร์ได้ดังนี้

$$H = H^0 + \lambda H' + \lambda^2 H'' + \ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (2.3)$$

โดยเรากำหนดให้พารามิเตอร์ λ มีคุณสมบัติที่ว่า เมื่อ $\lambda \rightarrow 0$ จะทำให้สมการ (2.1) กลายเป็น

$$H^0\psi^0 - E^0\psi^0 = 0 \qquad (2.4)$$

ซึ่งทำให้เราสามารถแก้สมการ (2.4) นี้ได้โดยตรงตามวิธีที่กล่าวแล้วในบทที่ 1 สมการ (2.4) เราเรียกว่า **สมการคลื่นสำหรับระบบอันเพอเทิบ** ส่วนพจน์ $\lambda H' + \lambda^2 H'' + \ldots\ldots$ เรียกว่า **เพอเทอเบชัน** คำตอบของสมการ (2.4) จะเป็นชุดของฟังก์ชันคลื่นอยู่ชุดหนึ่ง คือ $\psi_0^0, \psi_1^0, \psi_2^0, \ldots\ldots, \psi_k^0, \ldots\ldots$ ฟังก์ชันคลื่นเหล่านี้ เรียกว่า **ฟังก์ชันคลื่นอันเพอเทิบ** แต่ละฟังก์ชันมีค่าพลังงานเท่ากับ $E_0^0, E_1^0, E_2^0 \ldots\ldots\ldots\ldots E_k^0 \ldots\ldots$ ตามลำดับ ฟังก์ชันคลื่นอันเพอเทิบก็มีคุณสมบัติเช่นเดียวกับฟังก์ชันคลื่นที่เคยกล่าวมาแล้ว นั่นคือ ตัวมันเองต้องนอร์แมไลซ์และต้องออร์โทโกนัลกับฟังก์ชันอื่น ดังนั้น

$$\int \psi_i^0 \psi_j^0 \, d\tau \quad \left.\begin{array}{lll} = 0 & \text{ถ้า} & i \neq j \\ = 1 & \text{ถ้า} & i = j \end{array}\right\} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2.5)$$

หลังจากได้ฟังก์ชันคลื่นอันเพอเทิบแล้ว ต่อไปจะต้องพิจารณาคำตอบของฟังก์ชันคลื่นในกรณีที่รวมเพอเทอเบชันเข้าไปด้วย (นั่นคือ จะพิจารณาฟังก์ชันคลื่นสำหรับระบบเพอเทิบ) ตามสมมติฐานแล้วคำตอบของฟังก์ชันคลื่นดังกล่าวพร้อมทั้งค่าพลังงานของมันต้องมีค่าใกล้เคียงกับคำตอบในระบบอันเพอเทิบที่ได้ในตอนแรก กล่าวคือ การรวมเพอเทอเบชันเข้าไป จะต้องให้คำตอบเปลี่ยนไปจากเดิมไม่มากนัก

ฟังก์ชันคลื่นและพลังงานสำหรับระบบเพอเทิบ เราสามารถเขียนกระจายในรูปอนุกรมกำลังเช่นเดียวกับโอเปอเรเตอร์ H ได้ดังนี้

$$\psi_k = \psi_k^0 + \lambda\psi'_k + \lambda^2\psi''_k + \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2.6)$$

$$E_k = E_k^0 + \lambda E'_k + \lambda^2 E''_k + \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2.7)$$

เมื่อแทนค่า H, ψ_k และ E_k จากสมการ (2.3), (2.6) และ (2.7) ลงในสมการ (2.1) แล้วจัดสัมประสิทธิ์ของ λ ที่มีกำลังเหมือนกันเข้าด้วยกัน ผลที่ได้คือ

$$\begin{aligned} &(H^0\psi_k^0 - E_k^0\psi_k^0) + (H^0\psi'_k + H'\psi_k^0 - E_k^0\psi'_k - E'_k\psi_k^0)\lambda \\ &+ (H^0\psi''_k + H'\psi'_k + H''\psi_k^0 - E_k^0\psi''_k - E'_k\psi'_k - E''_k\psi_k^0)\lambda^2 \\ &+ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots = 0 \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2.8) \end{aligned}$$

สมการ (2.8) เท่ากับศูนย์ได้ก็ต่อเมื่อสัมประสิทธิ์ของ λ ยกกำลังต่าง ๆ มีค่าเท่ากับศูนย์ จะเห็นว่า ถ้าเราเทียบให้สัมประสิทธิ์ของ λ^0 ให้เท่ากับศูนย์ ผลที่ได้คือ สมการ (2.4) นั่นเอง ถ้าพิจารณาสัมประสิทธิ์ของ λ^1 จะได้ว่า

$$H^0\psi'_k - E_k^0\psi'_k = (E'_k - H')\psi_k^0 \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2.9)$$

หากเราเลือกฟังก์ชัน ψ_l^0 ให้เป็นฟังก์ชันที่มีคุณสมบัติทั้งนอร์แมไลซ์และออร์โทโกนัล ซึ่งเราทราบค่าแน่นอน การแก้สมการ (2.9) ในขั้นแรกเราจะสามารถกระจายฟังก์ชัน ψ_k' ซึ่งไม่ทราบค่าให้อยู่ในพจน์ของฟังก์ชัน ψ_l^0 ได้ดังนี้

$$\psi_k' = \sum_l a_l \psi_l^0 \qquad \text{.....} \quad (2.10)$$

แล้วนำไปแทนค่าลงในพจน์แรกสุดของสมการ (2.9) ได้ว่า

$$H^0 \psi_k' = \sum_l a_l H^0 \psi_l^0 \qquad \text{.....} \quad (2.11)$$

แต่ $\quad H^0 \psi_l^0 = E_l^0 \psi_l^0 \qquad$ (ตามสมการ 2.4)

ดังนั้น $\quad H^0 \psi_k' = \sum_l a_l E_l^0 \psi_l^0 \qquad \text{.....} \quad (2.12)$

เมื่อแทนสมการ (2.10) และ (2.12) ลงในสมการ (2.9) ผลที่ได้เป็นดังนี้

$$\sum_l a_l E_l^0 \psi_l^0 - \sum_l a_l E_k^0 \psi_l^0 = (E_k' - H') \psi_k^0$$

$$\sum_l a_l (E_l^0 - E_k^0) \psi_l^0 = (E_k' - H') \psi_k^0 \qquad \text{.....} \quad (2.13)$$

จากสมการนี้จะคำนวณหาค่าความถูกต้องของพลังงานอันดับหนึ่ง (first order energy correction) หรือพลังงานเพอเทอเบชันอันดับหนึ่ง (first order perturbation energy) ได้โดยคูณสมการ (2.13) ตลอดด้วย ψ_k^{0*} แล้วอินทิเกรตทั่วทั้งปริภูมิ (space) จะพบว่าพจน์ทางซ้ายมือของสมการมีค่าเป็นศูนย์ดังนี้

$$\int \psi_k^{0*} \sum_l a_l (E_l^0 - E_k^0) \psi_l^0 d\tau = \sum_l a_l (E_l^0 - E_k^0) \int \psi_k^{0*} \psi_l^0 d\tau = 0$$

ทั้งนี้เพราะว่า $\int \psi_k^{0*} \psi_l^0 \, d\tau = 0$ เมื่อ $l \neq k$
ถ้า $l = k$, พจน์ $E_l^0 - E_k^0$ มีค่าเป็นศูนย์ทำให้พจน์ทางซ้ายมือมีค่าเป็นศูนย์สำหรับทุกค่าของ l ดังนั้นสมการ (2.13) จะกลายเป็น

$$\int \psi_k^{0*} (E_k' - H') \psi_k^0 \, d\tau = 0$$

$$\int \psi_k^{0*} E_k' \psi_k^0 d\tau - \int \psi_k^{0*} H' \psi_k^0 d\tau = 0$$

$$E_k' \int \psi_k^{0*} \psi_k^0 d\tau = \int \psi_k^{0*} H' \psi_k^0 d\tau \qquad \text{.....} \quad (2.14)$$

เนื่องจาก $\int \psi_k^{0*} \psi_k^0 d\tau = 1$ และถ้าคูณสมการ (2.14) ตลอดด้วย λ จะได้ว่า

$$\lambda E_k' = \lambda \int \psi_k^{0*} H' \psi_k^0 d\tau \qquad \text{.....} \quad (2.15)$$

จากสมการ (2.15) จะเห็นว่าหลังจากที่ได้คำตอบ ψ_k^0 จากระบบอันเพอเทิบแล้ว ถ้าเราเลือกเพอเทอเบชันอันดับหนึ่งที่เหมาะสม ($\lambda H'$) ได้ เราก็สามารถคำนวณหาความถูกต้องของพลังงานอันดับหนึ่ง ($\lambda E_k'$) ได้

เพื่อความสะดวกสำหรับระบบเพอเทอเบชันอันดับหนึ่ง ต่อไปนี้เราจะรวมพารามิเตอร์ λ เข้าไว้ในสัญลักษณ์ H', ψ_k' และ E_k' นั่นคือสำหรับเพอเทอเบชันอันดับหนึ่ง เราเขียนได้ว่า

$$\left.\begin{aligned} H &= H^0 + H' \\ \psi_k &= \psi_k^0 + \psi_k' \\ E_k &= E_k^0 + E_k' \end{aligned}\right\} \qquad \text{.....} \quad (2.16)$$

โดย $$E_k' = \int \psi_k^{0*} H' \psi_k^0 d\tau \qquad \text{.....} \quad (2.17)$$

ส่วนการคำนวณหาค่า ψ_k' ให้คูณสมการ (2.13) ตลอดด้วย ψ_j^{0*} แล้วอินทิเกรต พิจารณาพจน์ทางซ้ายมือได้ดังนี้

$$\int \psi_j^{0*} \sum_l a_l (E_l^0 - E_k^0) \psi_l^0 d\tau =$$

$$\sum_l a_l (E_l^0 - E_k^0) \int \psi_j^{0*} \psi_l^0 d\tau \qquad \text{.....} \quad (2.18)$$

จะเห็นว่าทุกพจน์ในสมการ (2.18) มีค่าเท่ากับศูนย์ ยกเว้นพจน์ที่มีค่า $l = j$ เพราะ $\int \psi_j^{0*} \psi_j^0 d\tau = 1$ ดังนั้นสมการ (2.13) จะกลายเป็น

$$a_j (E_j^0 - E_k^0) = \int \psi_j^{0*} (E_k' - H') \psi_k^0 \, d\tau$$

$$= E_k' \int \psi_j^{0*} \psi_k^0 \, d\tau - \int \psi_j^{0*} H' \psi_k^0 \, d\tau$$

$$= - \int \psi_j^{0*} H' \psi_k^0 \, d\tau, \quad j \neq k \qquad \text{..... (2.19)}$$

สมการ (2.19) นี้ทำให้เราสามารถคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์ a_j ในสมการ (2.10) ได้ทุกค่า ยกเว้น a_k นั่นคือ

$$a_j = - \frac{\int \psi_j^{0*} H' \psi_k^0 \, d\tau}{E_j^0 - E_k^0}, \quad j \neq k \qquad \text{..... (2.20)}$$

ถ้าให้ $$H'_{jk} = \int \psi_j^{0*} H' \psi_k^0 \, d\tau \qquad \text{..... (2.21)}$$

อาจเขียนสมการ (2.20) ใหม่ได้ว่า

$$a_j = - \frac{H'_{jk}}{E_j^0 - E_k^0}, \quad j \neq k \qquad \text{..... (2.22)}$$

แทนค่า a_j ลงในสมการ (2.10) จะได้ว่า

$$\psi_k' = - \sum_{j=0}^{\infty}{}' \frac{H'_{jk}}{E_j^0 - E_k^0} \psi_j^0 \qquad \text{..... (2.23)}$$

เครื่องหมาย ′ บนสัญลักษณ์ Σ หมายถึงไม่รวมพจน์ที่มีค่า j = k
เมื่อนำสมการ (2.17) และ (2.23) แทนลงใน (2.16) จะได้คำตอบฟังก์ชันคลื่นและพลังงานสำหรับระบบเพอเทอเบชันอันดับหนึ่งเป็น

$$\psi_k = \psi_k^0 - \sum_{j=0}^{\infty}{}' \frac{H'_{jk}}{E_j^0 - E_k^0} \psi_j^0 \qquad \text{..... (2.24)}$$

และ $$E_k = E_k^0 + H'_{kk} \qquad \text{..... (2.25)}$$

2.2 โครงสร้างของฮีเลียมอะตอม

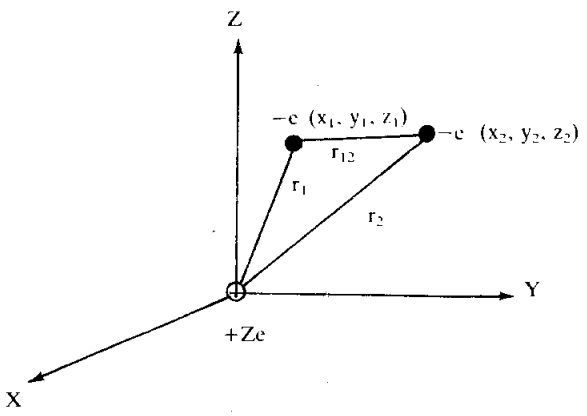
เราพิจารณาฮีเลียมอะตอม และ อิออนที่มีลักษณะคล้ายฮีเลียมอะตอม เช่น Li^+ , Be^{2+} เป็นต้น เป็นระบบที่ประกอบด้วยนิวเคลียสซึ่งมีประจุ +Ze มวล M (ค่า Z สำหรับ

He, Li^+, Be^{2+} เท่ากับ 2, 3, 4 ตามลำดับ) กับอิเล็กตรอน 2 ตัว ซึ่งแต่ละตัวมีประจุ $-e$ มวล m แม้อิเล็กตรอนทั้งสองตัวเหมือนกันทุกประการเราไม่สามารถบอกความแตกต่างได้ แต่เพื่อความสะดวกในการแก้ปัญหา ในที่นี้เราจะระบุอิเล็กตรอนทั้งสองว่าเป็นตัวที่ 1 กับตัวที่ 2 ตามลำดับ พลังงานศักย์ (v) สำหรับระบบนี้ คือ

$$V(r_1, r_2, r_{12}) = -\frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \qquad \text{.....} \quad (2.26)$$

โดย r_1, r_2 และ r_{12} เป็นระยะห่างระหว่างนิวเคลียสกับอิเล็กตรอนตัวที่ 1, นิวเคลียสกับอิเล็กตรอนตัวที่ 2 และ อิเล็กตรอนตัวที่ 1 กับตัวที่ 2 ตามลำดับ สองพจน์แรกทางขวามือของสมการ (2.26) หมายถึง แรงดึงดูดระหว่างนิวเคลียสกับอิเล็กตรอนตัวที่ 1 และตัวที่ 2 ส่วนพจน์สุดท้ายหมายถึงแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนทั้งสอง

ในทำนองเดียวกับการแก้ปัญหาไฮโดรเจนอะตอม เราถือว่า นิวเคลียสหยุดนิ่งอยู่กับที่ตรงจุดกำเนิดของพิกัดคาร์ทีเซียน และ จะแทนค่ามวลลดทอน (reduced mass) ด้วยมวลของอิเล็กตรอน พิกัดของฮีเลียมอะตอมแสดงได้ดังรูป 2.1



รูป 2.1 พิกัดคาร์ทีเซียนของฮีเลียมอะตอม

สมการคลื่นชโรดินเจอร์สำหรับฮีเลียมอะตอม และ อิออนที่มีลักษณะคล้ายฮีเลียมอะตอม เป็นดังนี้

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z_1^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z_2^2}\right) + \left(-\frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}\right)\psi$$

$$= E\psi \qquad \text{.....} \quad (2.27)$$

โดย x_1 , y_1 , z_1 และ x_2 , y_2 , z_2 เป็นพิกัดคาร์ทีเซียนของอิเล็กตรอนตัวที่ 1 และตัวที่ 2 ตามลำดับ เพื่อให้การเขียนสมการคลื่นชโรดินเจอร์ตามสมการ (2.27) กระชับยิ่งขึ้น จะใช้สัญลักษณ์

$$\nabla_1^2 \quad \text{แทน} \quad \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2}$$

$$\nabla_2^2 \quad \text{แทน} \quad \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2}$$

ดังนั้นเขียนสมการ (2.27) ใหม่ได้ว่า

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\left(\nabla_1^2 \psi + \nabla_2^2 \psi \right) + \left(-\frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \right)\psi = E\psi \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2.28)$$

การแก้สมการ (2.28) เพื่อหาคำตอบฟังก์ชันคลื่น (ψ) และพลังงานรวม (E) สำหรับฮีเลียมอะตอมต้องเปลี่ยนพิกัดคาร์ทีเซียนให้เป็นพิกัดเชิงขั้วทรงกลมเสียก่อนเช่นเดียวกับไฮโดรเจนอะตอม ดังนั้นฟังก์ชันคลื่นสำหรับฮีเลียมอะตอมในพิกัดเชิงขั้วทรงกลมอาจเขียนได้ว่า

$$\psi = \psi (r_1 , \theta_1 , \varnothing_1 ; r_2 , \theta_2 , \varnothing_2)$$

หรือเพื่อความกระชับยิ่งขึ้น เราจะเขียนเป็น

$$\psi = \psi (1, 2)$$

โดยเลข 1 และ 2 ในวงเล็บแทน $(r_1, \theta_1, \varnothing_1)$ และ $(r_2, \theta_2, \varnothing_2)$ ตามลำดับ ถ้าเราละพจน์ e^2/r_{12} ในสมการ (2.28) ออกไปจะได้ว่า

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\,m}\nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{r_1} \right)\psi^0 + \left(-\frac{\hbar^2}{2\,m}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_2} \right)\psi^0 = E^0\psi^0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2.29)$$

สมการ (2.29) นี้จึงเป็นสมการคลื่นสำหรับระบบอันเพอเทิบของฮีเลียมอะตอม จะเห็นว่าพจน์ในวงเล็บทั้งสองทางซ้ายมือของสมการ (2.29) คือ แฮมิลโทเนียนโอเปอเรเตอร์ สำหรับอะตอมที่มีลักษณะคล้ายไฮโดรเจนอะตอม ซึ่งนิวเคลียสมีประจุ +Ze นั่นเอง และเราสามารถหาคำตอบของสมการ (2.29) ได้แน่นอน โดยวิธีการแยกตัวแปรที่เคยกล่าวแล้วในบทที่ 1 นั่นคือจะได้

$$\psi^0(1, 2) = \psi^0_1(1)\,\psi^0_2(2) \qquad \text{.....} \quad (2.30)$$

โดย $\psi^0_1(1)$ และ $\psi^0_2(2)$ เป็นฟังก์ชันที่สอดคล้องกับสมการคลื่นสำหรับอะตอมที่มีลักษณะคล้ายไฮโดรเจนอะตอมซึ่งนิวเคลียสมีประจุ +Ze ดังนี้

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{r_1}\right)\psi^0_1 = E^0_1\,\psi^0_1 \qquad \text{.....} \quad (2.31\ a)$$

กับ

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_2}\right)\psi^0_2 = E^0_2\,\psi^0_2 \qquad \text{.....} \quad (2.31\ b)$$

ซึ่ง $E^0_1 + E^0_2 = E^0$ ..... (2.32)

คำตอบของสมการ (2.31 a) และ (2.31 b) จะเป็นฟังก์ชันคลื่นที่ขึ้นกับเลขควานตัมทั้งสามตัว คือ

$\psi^0_1(1) = \psi^0_{nlm}(1)$ โดยมี $E^0_1 = \frac{-Z^2}{n^2} E_H$

และ $\psi^0_2(2) = \psi^0_{nlm}(2)$ โดยมี $E^0_2 = \frac{-Z^2}{n^2} E_H$

ดังนั้นฟังก์ชันคลื่นอันเพอเทิบสำหรับฮีเลียมอะตอมที่มีระดับพลังงานต่ำสุด (สภาวะปกติ) จะเขียนได้ว่า

$$\psi^0_{100,\,100} = \psi^0_{100}(1)\,\psi^0_{100}(2)$$

$$= \psi^0_{1s}(1)\,\psi^0_{1s}(2) \qquad \text{.....} \quad (2.33)$$

โดย $\psi^0_{1s}(1) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr_1/a_0}$ ..... (2.34 a)

$$\psi^0_{1s}(2) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr_2/a_0} \qquad \text{.....} \quad (2.34\ b)$$

และพลังงานรวมอันเพอเทิบมีค่าเป็น

$$E^0_{100,\,100} = E^0_1 + E^0_2 = -2Z^2 E_H \qquad \text{.....} \quad (2.35)$$

จากการที่ละพจน์ e^2/r_{12} ออกจากสมการ (2.28) แล้วทำให้เราสามารถหาคำตอบของส่วนที่เหลือ คือ สมการ (2.29) ได้แน่นอน ดังนั้นเราจะเลือกพจน์ e^2/r_{12} ให้เป็นเพอเทอเบชันอันดับหนึ่ง นั่นคือ

$$H' = \frac{e^2}{r_{12}} \qquad \text{.....} \quad (2.36)$$

การคำนวณหาพลังงานเพอเทอเบชันอันดับหนึ่ง (E′) จะใช้สูตรตามสมการ (2.17) คือ

$$E' = \int \psi^{0*} H' \psi^0 \, d\tau \qquad \text{.....} \quad (2.37)$$

แทนค่า H′ จากสมการ (2.36) ลงใน (2.37) ได้

$$E' = \int \frac{e^2}{r_{12}} \psi^{0\,2}_{100,100} d\tau$$

ปริมาตร $d\tau$ ในที่นี้คือ

$$d\tau = r_1^2 dr_1 \sin\theta_1 \, d\theta_1 \, d\varnothing_1 \cdot r_2^2 \, dr_2 \sin\theta_2 \, d\theta_2 \, d\varnothing_2$$

ดังนั้น

$$E' = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty} \frac{e^2}{r_{12}} \frac{Z^6}{\pi^2 a_0^6} \cdot e^{(-2Zr_1/a_0 - 2Zr_2/a_0)} \cdot r_1^2 dr_1 \sin\theta_1 d\theta_1 d\varnothing_1 \cdot r_2^2 dr_2 \sin\theta_2 d\theta_2 \, d\varnothing_2 .$$

แทนค่า $\rho = \frac{2Zr}{a_0}$ และ $d\rho = \frac{2Z}{a_0} dr$

$$E' = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty} \frac{e^2}{\frac{\rho_{12} \cdot a_0}{2Z}} \cdot \frac{Z^6}{\pi^2 a_0^6} \; e^{-\rho_1 - \rho_2} \cdot \frac{a_0^2 \rho_1^2}{4Z^2}$$

$$\frac{a_0}{2Z} d\rho_1 \sin\theta_1 \, d\theta_1 \, d\varnothing_1 \cdot \frac{a_0^2 \rho_2^2}{4Z^2} \cdot \frac{a_0}{2Z} d\rho_2 \sin\theta_2 \, d\theta_2 \, d\varnothing_2$$

$$= \frac{Ze^2}{32\,\pi^2 a_0} \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty} \frac{e^{-\rho_1-\rho_2}}{\rho_{12}}\,\rho_1^2\,d\rho_1\,\sin\theta_1 d\theta_1 d\varnothing_1 \cdot \rho_2^2\,d\rho_2\,\sin\theta_2\,d\theta_2\,d\varnothing_2 \qquad \text{..... (2.38)}$$

ผลที่ได้จากการอินทิเกรตสมการ (2.38) คือ

$$E' = \frac{5}{4} ZE_H \qquad \text{..... (2.39)}$$

ดังนั้นพลังงานรวมที่แท้จริงของฮีเลียมอะตอมที่สภาวะปกติจะได้จากการรวมสมการ (2.35) กับ (2.39) เข้าด้วยกัน นั่นคือ

$$E = -(2Z^2 - \frac{5}{4} Z)\, E_H \qquad \text{..... (2.40)}$$

เราอาจเปรียบเทียบค่านี้กับค่าพลังงานรวมที่ได้จากการทดลองของอิออนที่มีลักษณะคล้ายฮีเลียมอะตอมตามที่แสดงไว้ในตาราง 2.1 ดังนี้

ตาราง 2.1 เปรียบเทียบค่าพลังงานที่ได้จากการคำนวณกับค่าที่ได้จากการทดลองของอิออนที่มีลักษณะคล้ายฮีเลียมอะตอม

	$-E_{exp}$ (v.e)	$-E^\circ$ (v.e)	$-(E^\circ + E')$ (v.e)	$\triangle^\circ$ (v.e)	$\triangle'$ (v.e)	$-\triangle'/\triangle^\circ$	% $\triangle'$
H_e	78.62	108.24	74.42	29.62	−4.20	0.142	5.3
L_i^+	197.14	243.54	192.80	46.40	−4.34	0.094	2.2
Be^{2+}	369.96	432.96	365.31	63.00	−4.65	0.074	1.3
B^{3+}	596.4	676.50	591.94	80.1	−4.5	0.056	0.75
C^{4+}	876.2	974.16	872.69	98.0	−3.5	0.036	0.4

สัญลักษณ์ที่ใช้ในตารางมีความหมายดังต่อไปนี้

E_{exp}	หมายถึง	พลังงานที่ได้จากการทดลอง
E°	หมายถึง	พลังงานอันเพอเทิบ
$E^{\circ} + E'$	หมายถึง	พลังงานรวมที่คำนวณจากทฤษฎีเพอเทอเบชันอันดับหนึ่ง
Δ°	หมายถึง	ผลต่างระหว่าง E_{exp} กับ E° (เท่ากับ $E_{exp} - E^{\circ}$)
Δ'	หมายถึง	ผลต่างระหว่าง E_{exp} กับ $E^{\circ} + E'$ (เท่ากับ $E_{exp} - E^{\circ} - E'$)
$\% \Delta'$	หมายถึง	เปอร์เซ็นต์ผิดพลาดจากการทดลอง

จากตาราง 2.1 จะเห็นว่าเมื่อประจุของนิวเคลียสเพิ่มขึ้น ค่า Δ' กลับมีค่าเกือบคงที่จึงทำให้เปอร์เซ็นต์ผิดพลาดจากการทดลองมีค่าลดลง ทั้งนี้เพราะว่า เมื่อประจุของนิวเคลียสเพิ่มขึ้นพลังงานรวมก็สูงขึ้นด้วย นอกจากนี้จะเห็นว่าเปอร์เซ็นต์ผิดพลาดจะลดลงจาก 5% ในกรณี He จนเหลือเพียง 0.4% ในกรณี C^{4+} การที่มีข้อผิดพลาดเพียง 5% สำหรับค่าพลังงานของฮีเลียม-อะตอมนั้นนับว่า ได้ผลเป็นที่น่าพอใจ เพราะฟังก์ชัน e^2/r_{12} ที่เราถือว่าเป็นเพอเทอเบชันนั้นไม่ใช่ค่าน้อยเลยหากเทียบกับแรงดึงดูดระหว่างอิเล็กตรอนทั้งสองตัวกับนิวเคลียส

แบบฝึกหัดบทที่ 2

1. เบริลเลียมอิออน (Be^{2+}) ประกอบด้วยนิวเคลียสที่มีประจุ +4e มวล M กับอิเล็กตรอน 2 ตัวที่อยู่ห่างกันเป็นระยะ r_{12} อิเล็กตรอนแต่ละตัวมีประจุ −e มวล m ตัวที่ 1 อยู่ห่างจากนิวเคลียสเป็นระยะ r_1 ตัวที่ 2 อยู่ห่างจากนิวเคลียสเป็นระยะ r_2
   ก) จงเขียนรูปแสดงพิกัดคาร์ทีเซียนของเบริลเลียมอิออน
   ข) เขียนสมการแสดงค่าพลังงานศักย์ของอิออนตัวนี้
   ค) เขียนสมการคลื่นสำหรับระบบอันเพอเทิบ
   ง) ถ้าพลังงานเพอเทอเบชันอันดับหนึ่งมีค่าเท่ากับ $5\ E_H$ ถามว่า พลังงานรวมต่ำสุดมีค่าเป็นเท่าใด

2. ฟังก์ชันคลื่นอันเพอเทิบของอิเล็กตรอนตัวหนึ่งในอะตอม "ซูลู" เป็นไปตามสมการ $\psi^\circ = (1/2\sqrt{\pi})\, e^{-r},\ 0 \leq r \leq 1$
   ก) ถ้า $H' = 1/r^2$ จงคำนวณหาพลังงานเพอเทอเบชันอันดับหนึ่งของอิเล็กตรอนที่อยู่ภายในบริเวณทรงกลม ซึ่งมีจุดศูนย์กลางอยู่ตรงนิวเคลียสของอะตอมและรัศมีเท่ากับ 1 อังสตรอม
   ข) จงคำนวณหาพลังงานรวมของอิเล็กตรอนถ้า $H^\circ = (2\pi)\, d^2/dr^2$

3. พิจารณาระบบอนุภาคในกล่อง 1 มิติขนาดความยาว L ตามแกน x ซึ่งมีพลังงานศักย์ (v) และฟังก์ชันคลื่น (ψ_n) และพลังงานรวม (E_n) เป็นดังนี้

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{เมื่อ } 0 \leq x \leq L \\ \infty & \text{เมื่อ } x < 0 \text{ และ } x > L \end{cases}$$

$$\psi_n(x) = (2/L)^{1/2} \sin(n\pi x/L),\ n = 1, 2, \ldots..$$

$$E_n = (n^2h^2)/(8\,mL^2)$$

ถ้าพลังงานศักย์เปลี่ยนจากค่าศูนย์ในช่วง $x = o$ ถึง $x = \frac{1}{2}(L\text{-}a)$ เป็นค่า ϵ ในช่วง $x = \frac{1}{2}(L\text{-}a)$ ถึง $x = \frac{1}{2}(L + a)$ และกลับเป็นค่าศูนย์อีกครั้งในช่วง $x = \frac{1}{2}(L + a)$ ถึง $x = L$ จงหาพลังงานเพอเทอเบชันอันดับหนึ่งของอนุภาคดังกล่าวและถ้า $a = L/10$ จงคำนวณพลังงานเพอเทอเบชันอันดับหนึ่งสำหรับค่า $n = 1$ และ $n = 2$

4. สมการคลื่นสำหรับระบบอันเพอเทิบของฮีเลียมอะตอมเป็นดังนี้

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_1}\right)\psi^0 + \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_2}\right)\psi^0 = E^0\psi^0$$

และพลังงานเพอเทอเบชันอันดับหนึ่งของฮีเลียมอะตอมในสภาวะปกติมีค่าเท่ากับ $\frac{5}{2} E_H$ จงหาฟังก์ชันคลื่นอันเพอเทิบสำหรับฮีเลียมอะตอมที่มีพลังงานต่ำสุดและจงคำนวณหาพลังงานรวมที่แท้จริงของฮีเลียมอะตอมในสภาวะปกติ

5. ถ้าอิเล็กตรอนตัวหนึ่งอยู่ในกล่อง 1 มิติขนาดความยาว L ตามแกน x โดยมีพลังงานศักย์ (v) เป็นไปตามเงื่อนไข

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{เมื่อ } 0 \leq x \leq L \\ \infty & \text{เมื่อ } x < 0 \text{ และ } x > L \end{cases}$$

จะพบว่าอิเล็กตรอนตัวนี้มีพฤติกรรมเป็นไปตามฟังก์ชันคลื่น

$$\psi_n(x) = (2/L)^{1/2} \sin kx$$

โดย $k = n\pi/L$ และ $n = 1, 2, \ldots$ และมีพลังงานรวม

$$E_n = (n^2h^2) / (8mL^2)$$

แต่ถ้าอิเล็กตรอนดังกล่าวมีพลังงานศักย์ตามเงื่อนไข

$$V(x) = \begin{cases} \pi/2 & \text{เมื่อ } 0 \leq x \leq L/4 \\ 0 & \text{เมื่อ } L/4 < x \leq L \\ \infty & \text{เมื่อ } x < 0 \text{ และ } x > L \end{cases}$$

ถามว่าพลังงานเพอเทอเบชันอันดับหนึ่งจะมีค่าเป็นเท่าใด และถ้า $L = 2$ พลังงานในระบบเพอเทิบตรงระดับ $n = 1$ จะเป็นเท่าใด

จอห์น ซี สแลเทอร์ (1900–1976) ได้รับปริญญาเอกทางฟิสิกส์จากมหาวิทยาลัยฮาร์วาร์ด ในปี 1923 แล้วไปศึกษาต่อที่เคมบริดจ์และโคเพนฮาเกนก่อนที่จะกลับไปยังฮาร์วาร์ดในปี 1925 ระหว่างปี 1930–1966 สแลเทอร์เป็นศาสตราจารย์ทางฟิสิกส์ที่สถาบันเทคโนโลยีแห่งแมสสาชูเสตส์ ระหว่างสงครามเขาทำงานเกี่ยวข้องกับการวิจัยเรดาร์ที่ MIT และห้องปฏิบัติการ Bell Telephone ตั้งแต่ปี 1966 ถึง 1976 สแลเทอร์ทำวิจัยทางฟิสิกส์และเคมีที่มหาวิทยาลัยฟลอริดา