

## บทที่ 4

### ทฤษฎีแปรผันและวิธีการฮาร์ทรี่-ฟ็อก

เทคนิคการแปรผันเป็นการประมาณการอีกแบบหนึ่งที่เราได้คำตอบฟังก์ชันคลื่นและพลังงานต่ำสุดของอะตอมที่มีอิเล็กตรอนมากกว่าหนึ่งตัว โดยที่ไม่ต้องแก้สมการชโรดิงเงอร์แบบเดียวกับในกรณีไฮโดรเจนอะตอม ทฤษฎีที่ใช้เราเรียกว่าทฤษฎีแปรผัน ส่วนการคำนวณที่ใช้เทคนิคการแปรผันร่วมกับการประมาณการสนามศูนย์กลางเป็นวิธีการที่เรียกว่า การคำนวณแบบฮาร์ทรี่-ฟ็อก เทคนิคทั้งสองนี้มีหลักการและวิธีการหาคำตอบที่ต่างจากทฤษฎีเพอเทอเบชันที่กล่าวมาแล้วค่อนข้างชัดเจน อย่างไรก็ตามในรายละเอียดของการคำนวณบางขั้นตอนก็พอมีความสัมพันธ์กับทฤษฎีเพอเทอเบชันอยู่บ้างซึ่งจะได้กล่าวถึงในหัวข้อย่อยที่เกี่ยวข้องต่อไป

#### 4.1 เทคนิคการแปรผัน

การคำนวณหาคำตอบฟังก์ชันคลื่นและพลังงานสำหรับอะตอมที่มีอิเล็กตรอนมากกว่าหนึ่งตัวด้วยเทคนิคการแปรผันมีขั้นตอนดังต่อไปนี้

1) เค้าฟังก์ชันคลื่นเริ่มต้น ( $\tilde{\psi}$ ) ซึ่งอาจเป็นฟังก์ชันที่มีรูปแบบใดก็ได้ที่ขึ้นกับพารามิเตอร์จำนวนหนึ่งแล้วแต่กำหนด ฟังก์ชันเริ่มต้นนี้เรียกว่าฟังก์ชันแปรผัน (trial variation function)

2) คำนวณหาพลังงานแปรผัน ( $\tilde{E}$ ) จากค่าแปรผันอินทิกรัลดังที่แสดงในสมการ (4.1)

$$\tilde{E} = \frac{\int \tilde{\psi}^* \hat{H} \tilde{\psi} d\tau}{\int \tilde{\psi}^* \tilde{\psi} d\tau} \quad (4.1)$$

โดย  $\hat{H}$  คือ ฮามิลโทเนียนโอเปอเรเตอร์สำหรับอะตอม (ฟังก์ชันเดียวกับที่ปรากฏในสมการชโรดิงเงอร์) และ  $d\tau$  แทน volume element สำหรับอิเล็กตรอน ถ้าฟังก์ชันแวกเวอชันเป็นฟังก์ชันที่นอร์มัลไลซ์แล้ว ค่าอินทิกรัลที่ตัวหารในสมการข้างต้นจะเท่ากับ 1

3) ค่าแวกเวอชันอินทิกรัลในขั้นตอนที่ 2 จะมีผลลัพธ์แปรตามฟังก์ชันเริ่มต้นที่เดา ยิ่งฟังก์ชันที่เดา ( $\tilde{\psi}$ ) ใกล้เคียงกับคำตอบฟังก์ชันคลื่นที่แท้จริงของอะตอม ( $\psi$ ) ค่าแวกเวอชันอินทิกรัล ( $\tilde{E}$ ) ที่คำนวณได้จะยิ่งมีค่าน้อยลง หรืออาจกล่าวได้ว่า ยิ่ง  $\tilde{E}$  มีค่าน้อย  $\tilde{\psi}$  ยิ่งใกล้เคียงกับ  $\psi$  มากขึ้น อย่างไรก็ตาม ค่าแวกเวอชันอินทิกรัลที่ได้จะไม่มีวันน้อยกว่าค่าพลังงานที่แท้จริงตรงสถานะพื้นของอะตอม ( $E_0$ ) นั่นคือ  $\tilde{E} \geq E_0$  หมายความว่า  $\tilde{\psi}$  ให้ค่าพลังงานแวกเวอชันที่ไม่เคยต่ำกว่า  $E_0$

4) โดยอาศัยหลักการที่ระบุในขั้นตอนที่ 3 และค่าแวกเวอชันอินทิกรัลที่คำนวณได้ในขั้นตอนที่ 2 เราจะหาคำตอบฟังก์ชันคลื่นที่ดีที่สุดและค่าพลังงานต่ำสุดได้จากการทำให้  $\tilde{E}$  มีค่าต่ำสุดซึ่งทำได้โดย minimize  $\tilde{E}$  ตามพารามิเตอร์ของ  $\tilde{\psi}$  ตัวอย่างเช่น

$$\text{ถ้า } \tilde{\psi} = \tilde{\psi}(c_1, c_2) \text{ ให้ทำการ minimize } \tilde{E} \text{ โดยเลือกให้ } \frac{\partial \tilde{E}}{\partial c_1} = 0 \text{ และ } \frac{\partial \tilde{E}}{\partial c_2} = 0$$

ซึ่งจะเห็นได้ว่า เรามีพารามิเตอร์ที่ไม่ทราบค่า 2 ตัวและมี 2 สมการ จากการแก้สมการทั้งสองทำให้เราได้คำตอบ  $c_1$  และ  $c_2$  เมื่อนำไปแทนลงในฟังก์ชัน  $\tilde{\psi}$  เราก็จะได้คำตอบฟังก์ชันคลื่นที่ดีที่สุด

#### 4.2 การพิสูจน์ $\tilde{E} \geq E_0$

ในการพิสูจน์เราจะใช้ฟังก์ชันแวกเวอชันที่นอร์มัลไลซ์แล้วและเริ่มต้นจากแวกเวอชันอินทิกรัล (I) ที่มีรูปแบบดังนี้

$$I = \int \tilde{\psi}^* (\hat{H} - E_0) \tilde{\psi} d\tau \tag{4.2}$$

กระจายเวรีเอชันอินทิกรัล (I) จะได้

$$I = \int \tilde{\psi}^* \hat{H} \tilde{\psi} d\tau - E_0 \int \tilde{\psi}^* \tilde{\psi} d\tau = \int \tilde{\psi}^* \hat{H} \tilde{\psi} d\tau - E_0 \int \tilde{\psi}^* \tilde{\psi} d\tau$$

ถ้าเราพิสูจน์ได้ว่า  $I \geq 0$  ก็หมายความว่า  $E \geq E_0$  โดยทั่วไปแล้วคำตอบฟังก์ชันคลื่นของอะตอมจะเป็นไอเกนฟังก์ชันของแฮมิลโทเนียนโอเปอเรเตอร์ดังนั้นถ้าให้  $\psi_i$  และ  $E_i$  เป็นไอเกนฟังก์ชันและค่าคงที่ไอเกนที่แท้จริงของ  $\hat{H}$  ซึ่งสอดคล้องกับสมการชโรดิงเงอร์

$$\hat{H} \psi_i = E_i \psi_i \quad (4.3)$$

คำตอบ  $\psi_i$  จะเป็นชุดสมบูรณ์ของฟังก์ชันคลื่นหนึ่งชุดที่เราสามารถกระจาย  $\tilde{\psi}$  ให้อยู่ในเทอมของ  $\psi_i$  ได้ นั่นคือ

$$\tilde{\psi} = \sum_i a_i \psi_i \quad (4.4)$$

ใช้รูปแบบการกระจายดังกล่าวแทนลงในสมการ (4.2) จะได้

$$I = \int \sum_k a_k^* \psi_k^* (\hat{H} - E_0) \sum_j a_j \psi_j d\tau \quad (4.5)$$

ซึ่ง  $\psi_k$  และ  $\psi_j$  เป็นฟังก์ชันคลื่นที่อยู่ในชุดสมบูรณ์ชุดเดียวกัน จัดเรียงเทอมในสมการ

(4.5) ใหม่และแทน  $\hat{H} \psi_j = E_j \psi_j$  จะได้ว่า

$$I = \int \sum_k a_k^* \psi_k^* \sum_j (\hat{H} - E_0) a_j \psi_j d\tau$$

$$I = \int \sum_k a_k^* \psi_k^* \sum_j a_j (E_j - E_0) \psi_j d\tau$$

$$I = \sum_k \sum_j a_k^* a_j (E_j - E_0) \int \psi_k^* \psi_j d\tau$$

จากคุณสมบัติออร์โธโนมัลลิตี (orthonormality) ของไอเกนฟังก์ชัน เราได้

$$I = \sum_k \sum_j a_k^* a_j (E_j - E_0) \delta_{kj} \quad (4.6)$$

สัญลักษณ์  $\delta_{kj}$  เรียกว่า โครเนกเกอร์เดลตา (Kronecker delta) ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0 ถ้า  $k \neq j$  และมีค่าเท่ากับ 1 ถ้า  $k = j$  ดังนั้น

$$I = \sum_k a_k^* a_k (E_k - E_0) = \sum_k |a_k|^2 (E_k - E_0) \quad (4.7)$$

เนื่องจาก  $E_0$  เป็นค่าคงที่ไอเกนที่มีค่าต่ำสุด ดังนั้น  $E_k - E_0 \geq 0$  เสมอและ  $|a_k|^2 \geq 0$  เสมอเช่นกัน

$$\text{เพราะฉะนั้น} \quad I \geq 0 \quad (4.8)$$

ขออย่าว่าฟังก์ชันแวนิเอชันที่ใช้ในตอนเริ่มต้นกรคำนวณไม่จำเป็นต้องเป็นฟังก์ชันที่นอร์มัลไลซ์แล้วเสมอไป ในกรณีที่ใช้ฟังก์ชันที่ยังไม่นอร์มัลไลซ์ให้เริ่มจากรูปแบบของแวนิเอชันอินทิกรัลตามที่แสดงในสมการ (4.1)

### 4.3 การอธิบายสถานะพื้นของฮีเลียมอะตอมโดยทฤษฎีแวนิเอชัน

จากบทที่ 2 เราทราบแล้วว่าการจัดอิเล็กตรอนตรงสถานะพื้นในฮีเลียมอะตอมเป็นแบบ  $1s^2$  และฮามิลโทเนียนโอเปอเรเตอร์สำหรับฮีเลียมอะตอมมีรูปแบบดังนี้

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - Z \left( \frac{e^2}{r_1} + \frac{e^2}{r_2} \right) + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (4.9)$$

โดยอาศัยประสบการณ์จากทฤษฎีเพอเทอเบชัน เราได้คำตอบฟังก์ชันอันเพอเทิบตรงสถานะพื้นเป็นผลคูณของ  $1s$  ออร์บิทัลจำนวน 2 ออร์บิทัลซึ่งมีรูปแบบ

$$\psi_{100,100}^\circ = \frac{1}{\pi} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^3 e^{-Zr_1/a_0} e^{-Zr_2/a_0} \quad (4.10)$$

หากเราใช้  $\psi_{100,100}^\circ$  ตามสมการข้างต้นเป็นฟังก์ชันแวนิเอชัน เราควรได้คำตอบพลังงานตรงกับค่าพลังงานเพอเทอเบชันอันดับหนึ่ง คือ -74.8 eV หรือ -2.75 a.u ในหน่วยอะตอมิก ซึ่งยังเป็นค่าที่ไม่ถูกต้อง (ค่าที่แท้จริงของพลังงาน คือ -79.0 eV) นั่นแสดงว่าฟังก์ชันตามสมการ (4.10) ยังไม่ใช่คำตอบฟังก์ชันคลื่นที่ถูกต้อง เราต้องเปลี่ยนฟังก์ชันแวนิเอชันเสียใหม่ อย่างไรก็ตามจะเห็นว่า ค่าพลังงานที่ได้สูงกว่าค่าที่แท้จริงไม่มาก ฟังก์ชันใหม่ที่จะใช้น่าจะยังคงรูปแบบเดิมเอาไว้ แต่เราหันไปพิจารณาพารามิเตอร์ที่ปรากฏในรูปแบบดังกล่าวแทน พารามิเตอร์ที่เราจะแปรเพื่อใช้ในการคำนวณหาพลังงานเรียกว่า แวนิเอชันพารามิเตอร์ (variational parameter)

จากสมการ (4.10) เราอาจเลือกประจุของนิวเคลียส ( $Z$ ) เป็นแวลูเอชันพารามิเตอร์ โดยเปลี่ยนสัญลักษณ์จาก  $Z$  เป็น  $\xi$  และเรียกพารามิเตอร์นี้ว่า ประจุของนิวเคลียสที่มีประสิทธิผล (effective nuclear charge) ซึ่งหมายถึง ค่าประจุของนิวเคลียสที่อิเล็กตรอนสังเกตเห็นได้จริงในขณะที่อิเล็กตรอนตัวนั้นกำลังเคลื่อนที่รอบนิวเคลียส ฟังก์ชันเริ่มต้นที่จะใช้ในการคำนวณจึงเป็นดังนี้

$$\tilde{\psi} = \frac{1}{\pi} \left( \frac{\xi}{a_0} \right)^3 e^{-\xi r_1/a_0} e^{-\xi r_2/a_0} \quad (4.11)$$

ปกติค่า  $\xi$  จะน้อยกว่า  $Z$  เสมอ เนื่องจากเกิดปรากฏการณ์ screening effect หรือ shielding effect ภายในอะตอม กล่าวคือ อิเล็กตรอนตัวหนึ่งถูกบดบัง (shielded) จากนิวเคลียสโดยอิเล็กตรอนอีกตัวหนึ่ง ถ้าสมมติว่าอิเล็กตรอนถูกบดบังอย่างเต็มที่ ค่า  $\xi$  จะเท่ากับ  $Z-1$  แต่ในความเป็นจริง เนื่องจากอิเล็กตรอนทั้งสองตัวอยู่ในออร์บิทัลเดียวกัน แต่ละตัวจึงถูกบดบังเพียงบางส่วนเท่านั้น เราจึงคาดหวังว่าค่า  $\xi$  น่าจะอยู่ระหว่าง  $Z$  กับ  $Z-1$

หลังจากที่เลือกฟังก์ชันแวลูเอชันได้แล้ว ต่อไปเราจะหาค่าแวลูเอชันอินทิกรัล ( $I$ ) ซึ่งต้องมีการแทนค่าฮามิลโทเนียนโอเปอเรเตอร์จากสมการ (4.9) ลงไป หลังการแทนค่าจะพบว่ารูปแบบของอินทิกรัลที่ได้ค่อนข้างยืดยาว เพื่อให้ดูง่ายขึ้นเราลองพิจารณาสมการ (4.9) ก่อนดังนี้

จากสมการ (4.9) รูปแบบของฮามิลโทเนียนโอเปอเรเตอร์อาจเขียนใหม่ได้ว่า

$$\hat{H} = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\xi e^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{\xi e^2}{r_2} \right] + (\xi - Z) \frac{e^2}{r_1} + (\xi - Z) \frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (4.12)$$

จะเห็นว่า เทอมแรกในวงเล็บ [ ] คือ ผลรวมของฮามิลโทเนียนสำหรับไฮโดรเจนอะตอม 2 อะตอมที่แต่ละอะตอมมีประจุของนิวเคลียสเท่ากับ  $\xi$  ดังนั้นหากนำเทอมในวงเล็บดังกล่าวไป operate ฟังก์ชันแวลูเอชันในสมการ (4.11) จะได้สมการไอเกนที่มีค่าคงที่ไอเกนเป็นผลรวมของพลังงานสำหรับ 1s ออร์บิทัลจำนวน 2 ออร์บิทัลที่มีค่าประจุของนิวเคลียสเป็นค่า  $\xi$  กล่าวคือ

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\xi e^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{\xi e^2}{r_2} \right] \tilde{\psi} = -\xi^2 (2) \frac{e^2}{2a_0} \tilde{\psi} \quad (4.13)$$

ดังนั้น เราได้ว่า

$$I = -\xi^2 \frac{e^2}{a_0} \int \tilde{\psi}^* \tilde{\psi} d\tau + (\xi - Z) e^2 \int \frac{\tilde{\psi}^* \tilde{\psi}}{r_1} d\tau + (\xi - Z) e^2 \int \frac{\tilde{\psi}^* \tilde{\psi}}{r_2} d\tau + e^2 \int \frac{\tilde{\psi}^* \tilde{\psi}}{r_{12}} d\tau \quad (4.14)$$

ก่อนแทนค่า  $\tilde{\psi}$  ลงในสมการ (4.14) ถ้าให้

$$f_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{\xi}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\xi r_1/a_0} \quad \text{และ} \quad f_2 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{\xi}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\xi r_2/a_0}$$

จะได้ว่า  $\tilde{\psi} = f_1 f_2$  และค่าอินทิกรัลต่างๆในสมการ (4.14) จะเป็นดังนี้

$$\int \tilde{\psi}^* \tilde{\psi} d\tau = \iint f_1^* f_2^* f_1 f_2 d\tau_1 d\tau_2 = \int f_1^* f_1 d\tau_1 \int f_2^* f_2 d\tau_2 = 1 \quad (4.15)$$

$$\int \frac{\tilde{\psi}^* \tilde{\psi}}{r_1} d\tau = \int \frac{f_1^* f_1}{r_1} d\tau_1 \int f_2^* f_2 d\tau_2 = \int \frac{f_1^* f_1}{r_1} d\tau_1 \quad (4.16)$$

แทนค่า  $f_1$  และ  $d\tau_1$  ลงในสมการ (4.16)

$$\int \frac{\tilde{\psi}^* \tilde{\psi}}{r_1} d\tau = \frac{\xi^3}{\pi a_0^3} \int_0^\infty e^{-2\xi r_1/a_0} \frac{r_1^2}{r_1} dr_1 \int_0^\pi \sin \theta_1 d\theta_1 \int_0^{2\pi} d\phi = \frac{\xi}{a_0} \quad (4.17)$$

ในทำนองเดียวกัน เราได้

$$\int \frac{\tilde{\psi}^* \tilde{\psi}}{r_2} d\tau = \int \frac{f_2^* f_2}{r_2} d\tau_2 = \int \frac{f_1^* f_1}{r_1} d\tau_1 = \frac{\xi}{a_0} \quad (4.18)$$

สำหรับค่าอินทิกรัลเทอมสุดท้ายในสมการ (4.14) เราจะใช้คำตอบที่ได้มาแล้วจากทฤษฎีเพอเทอเบชัน แต่เปลี่ยนจาก  $Z$  เป็น  $\xi$  นั่นคือ

$$e^2 \int \frac{\tilde{\psi}^* \tilde{\psi}}{r_{12}} d\tau = \frac{5\xi e^2}{8a_0} \quad (4.19)$$

แทนค่าอินทิกรัลทั้งหมดลงในสมการ (4.14) จะได้

$$I = \left( \xi^2 - 2Z\xi + \frac{5}{8}\xi \right) \frac{e^2}{a_0} \quad (4.20)$$

ขั้นตอนต่อไปจะเป็นการทำให้แวลูเอชันอินทิกรัล ( $I$ ) มีค่าต่ำสุด แล้วแก้สมการเพื่อหาค่าพารามิเตอร์  $\xi$

$$\frac{\partial I}{\partial \xi} = \frac{\partial}{\partial \xi} \int \tilde{\psi}^* \hat{H} \tilde{\psi} d\tau = \left( 2\xi - 2Z + \frac{5}{8} \right) \frac{e^2}{a_0} = 0 \quad (4.21)$$

จากสมการ (4.21) จะได้

$$\xi = Z - \frac{5}{16} \quad (4.22)$$

จะเห็นได้ว่า พารามิเตอร์  $\xi$  มีค่าอยู่ระหว่าง  $Z$  กับ  $Z-1$  พลังงานต่ำสุดของฮีเลียมอะตอมหาได้โดยแทนค่า  $\xi$  ลงในสมการ (4.20) ซึ่งได้คำตอบเป็น

$$I = -\left( Z - \frac{5}{16} \right)^2 \frac{e^2}{a_0} \quad (4.23)$$

ในกรณีฮีเลียมอะตอม  $Z = 2$  จะได้  $\xi = 1.69$  และ  $I = E_0 = -77.5 \text{ eV}$  หรือ  $-2.85 \text{ a.u.}$  ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับค่าที่แท้จริงคือ  $-79.0 \text{ eV}$  เห็นได้ว่าผลลัพธ์ที่ได้ยังคงผิดพลาดอยู่ประมาณ 1.9 เปอร์เซ็นต์

การที่พลังงานต่ำสุดที่คำนวณได้ยังคงสูงกว่าค่าที่แท้จริงอยู่ถึง 1.9 เปอร์เซ็นต์แม้เราได้พยายาม minimize แวริเอชันอินทิกรัลแล้วก็ตาม สาเหตุเกิดจากการที่เราใช้ฟังก์ชันแวริเอชันที่มีรูปแบบเป็นผลคูณของออร์บิทัลสำหรับอิเล็กตรอนแต่ละตัวซึ่งเท่ากับเราถือว่าอิเล็กตรอนทั้งสองตัวในฮีเลียมอะตอมเป็นอิสระต่อกัน แต่ในความเป็นจริงไม่เป็นเช่นนั้น ทั้งนี้ให้สังเกตจากสมิต โทเนียน โอเปอร์เรเตอร์ที่มีเทอม  $e^2/r_{12}$  ปรากฏอยู่ เทอมดังกล่าวแสดงถึงแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนที่ทำให้เราไม่สามารถแยกตัวแปรในสมการชโรดิงเงอร์ได้ ฟังก์ชันคลื่นที่แท้จริงจึงไม่สามารถเขียนในรูปแบบของผลคูณของฟังก์ชันคลื่นสำหรับอิเล็กตรอนแต่ละตัวแยกจากกันได้ ดังนั้นจึงมีนักเคมีทฤษฎีหลายท่านพยายามหารูปแบบใหม่ของฟังก์ชันแวริเอชันเพื่อคำนวณหาพลังงานต่ำสุดของฮีเลียมอะตอมที่มีค่าใกล้เคียงค่าที่แท้จริงมากขึ้น ตัวอย่างเช่น ฮิลเลอราส (Hylleraas) เสนอให้ใช้ฟังก์ชันที่มีรูปแบบ

$$\tilde{\psi} = N \left[ e^{-\xi r_1/a_0} e^{-\xi r_2/a_0} (1 + br_{12}) \right] \quad (4.24)$$

โดย  $N$  เป็นค่าคงที่ของการนอร์มัลไลซ์ ส่วนสัญลักษณ์  $\xi$  และ  $b$  แทนแวริเอชันพารามิเตอร์ คำตอบที่ได้เป็นดังนี้

$\xi = 1.849$ ,  $b = 0.364$  และได้ค่าพลังงานต่ำสุดเท่ากับ  $-78.7$  eV

จะเห็นได้ว่าค่าที่ได้ใกล้เคียงกับค่าที่แท้จริงมากขึ้น โดยผิดพลาดแค่  $0.3$  eV ทั้งนี้เนื่องจากในรูปแบบฟังก์ชันที่ใช้ในการคำนวณมีเทอม  $(1+br_{12})$  รวมอยู่ด้วย เทอมนี้จะทำให้  $\psi$  มีค่ามากขึ้นเมื่อระยะห่างระหว่างอิเล็กตรอนทั้งสองตัวเพิ่มขึ้น ซึ่งจริงๆควรจะเป็นแบบนี้เพราะอิเล็กตรอนทั้งคู่พยายามอยู่ห่างกันให้มากที่สุดเพื่อลดแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอน

#### 4.4 โครงสร้างของอะตอมที่มีอิเล็กตรอนหลายตัว

เช่นเดียวกับการแก้ปัญหาในระบบไฮโดรเจนอะตอม ก่อนที่จะเข้าสู่วิธีการแก้ปัญหาในระบบนี้ เราจำเป็นต้องทราบโครงสร้างของระบบเสียก่อน ในที่นี้ โครงสร้างของอะตอมจะประกอบด้วยอิเล็กตรอน  $N$  ตัวกำลังเคลื่อนที่รอบนิวเคลียสที่มีขนาดใหญ่และหนักได้อย่างไม่จำกัดหยุดนิ่งอยู่กับที่ อิเล็กตรอนแต่ละตัวมีมวล  $m$  และประจุ  $-e$  ส่วนนิวเคลียสมีมวล  $M$  ประจุ  $+Ze$  (สำหรับอะตอมเป็นกลาง,  $Z = N$ ) ตามโครงสร้างนี้พลังงานจลน์ของนิวเคลียสจะเท่ากับศูนย์ ดังนั้น เราจึงเขียนแฮมิลโทเนียน โอเปอเรเตอร์ได้ว่า

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (4.25)$$

ผลบวกเทอมแรกเป็นโอเปอเรเตอร์สำหรับพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนจำนวน  $N$  ตัว ผลบวกเทอมที่สองเป็นโอเปอเรเตอร์สำหรับพลังงานศักย์ที่เกิดจากแรงดึงดูดระหว่างอิเล็กตรอนทุกตัวกับนิวเคลียส ส่วนผลบวกเทอมสุดท้ายเป็นโอเปอเรเตอร์สำหรับพลังงานศักย์ที่เกิดจากแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนทั้งหมด เงื่อนไข  $j > i$  ที่ห้อยไว้ข้างล่างเครื่องหมายรวมยอด ( $\Sigma$ ) ก็เพื่อแสดงถึงการหลีกเลี่ยงไม่ให้มีการนับซ้ำของเทอมแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนและเพื่อหลีกเลี่ยงเทอมต่างๆที่อยู่ในรูป  $e^2/r_{ii}$  เมื่อพิจารณาแฮมิลโทเนียนข้างต้น จะเห็นว่ามีเทอมที่เกี่ยวกับแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอน คือ  $e^2/r_{ij}$  รวมอยู่



ด้วย เทอมดังกล่าวทำให้เราไม่สามารถใช้เทคนิคแยกตัวแปรเพื่อแก้สมการชโรดิงเจอร์ได้ นี่คือสาเหตุสำคัญที่ทำให้เราต้องอาศัยวิธีประมาณการในการแก้ปัญหาสำหรับระบบนี้

สำหรับระบบไฮโดรเจนอะตอมซึ่งมีอิเล็กตรอนเพียงตัวเดียว เราทราบดีว่าเราสามารถแก้สมการชโรดิงเจอร์หาคำตอบฟังก์ชันคลื่นที่แน่นอนได้โดยตรง คำตอบที่ได้เราเรียกว่า ออร์บิทัล นั่นเอง ถัดมาคือ ฮีเลียมและลิเทียมซึ่งเป็นระบบอะตอมที่มีอิเล็กตรอน 2 และ 3 ตัวตามลำดับ เราใช้วิธีการประมาณการอย่างง่าย เช่น ทฤษฎีฮาร์เทรี-ฟ็อกซ์ ช่วยในการหาคำตอบฟังก์ชันคลื่นและพลังงานของระบบโดยรวมเทอมที่เกี่ยวข้องกับระยะห่างระหว่างอิเล็กตรอนในฟังก์ชันแวกชันด้วย คำตอบที่ได้ใกล้เคียงค่าถูกต้องในระดับที่น่าพอใจมาก (เราไม่สามารถหาคำตอบฟังก์ชันคลื่นและพลังงานที่แน่นอนได้สำหรับระบบอะตอมที่มีอิเล็กตรอนมากกว่าหนึ่งตัว) แต่สำหรับอะตอมที่มีเลขอะตอมิกสูงขึ้น วิธีที่ดีที่สุดสำหรับการหาคำตอบฟังก์ชันคลื่นที่ใกล้เคียงคำตอบที่แท้จริงมากที่สุดน่าจะเป็นเทคนิคการประมาณการอีกวิธีหนึ่งที่เรียกว่า Hartree-Fock self-consistent field method หรือที่เรียกย่อว่า วิธีการ HF-SCF ซึ่งจะกล่าวถึงหลักการและรายละเอียดของวิธีการในหัวข้อต่อไป อย่างไรก็ตามการกล่าวถึงทฤษฎีฮาร์เทรี-ฟ็อกซ์ในบทนี้ เป็นการพูดถึงเฉพาะหลักเบื้องต้นและตัวอย่างการนำไปใช้คำนวณสำหรับระบบอะตอมเล็กๆเช่น ฮีเลียมอะตอม เท่านั้น ส่วนระบบอะตอมที่มีเลขอะตอมิกสูงๆ และระบบโมเลกุลจะถือว่าอยู่นอกเหนือระดับที่กำลังศึกษาและให้ระลึกอยู่เสมอว่าวิธีการ HF-SCF นี้เป็นเทคนิคพื้นฐานสำคัญสำหรับการใช้ออร์บิทัลอะตอมและโมเลกุลคลาร์ออร์บิทัลในระบบอะตอมและโมเลกุลที่มีอิเล็กตรอนหลายตัว

#### 4.5 การประมาณการสนามศูนย์กลาง (Central-Field Approximation)

การใช้วิธีการฮาร์เทรี-ฟ็อกซ์ในการแก้ปัญหาอะตอมที่มีอิเล็กตรอนจำนวน  $N$  ตัว เราต้องอาศัยการประมาณการอย่างหนึ่งที่เรียกว่า การประมาณการสนามศูนย์กลาง

กลาง (central-field approximation) กล่าวคือ ให้ถือว่าอิเล็กตรอนแต่ละตัวเคลื่อนที่ภายใต้สนามประจุเฉลี่ยที่มีขอบเขตเป็นทรงกลมขนาดหนึ่งและมีสมมาตรรอบจุดศูนย์กลาง สนามเฉลี่ยดังกล่าวเกิดจากการเฉลี่ยสนามประจุทั้งหมดจากอิเล็กตรอนที่เหลือรวมทั้งสนามประจุนิวเคลียสด้วย ดังนั้นอิเล็กตรอนแต่ละตัวจะเคลื่อนที่ภายใต้สนามประจุที่มีพลังงานศักย์ซึ่งขึ้นกับฟังก์ชัน  $r$  เพียงอย่างเดียว ไม่ขึ้นกับฟังก์ชันที่เกี่ยวกับมุม เราจะใช้สัญลักษณ์  $U(r_j)$  แทน พลังงานศักย์สำหรับอิเล็กตรอนตัวที่  $j$  (ตัวที่เรากำลังสนใจ) ซึ่งมีสมมาตรรอบจุดศูนย์กลางของทรงกลมที่มีรัศมี  $r_j$  ความสำคัญของการประมาณการสนามศูนย์กลางอยู่ตรงที่ ทำให้เราสามารถแยกสมการชโรดิงเงอร์สำหรับอิเล็กตรอนทั้ง  $N$  ตัวในอะตอมให้เป็น  $N$  สมการได้โดยที่แต่ละสมการจะเป็นสมการชโรดิงเงอร์สำหรับอิเล็กตรอนแต่ละตัว จากประสบการณ์ในการแก้ปัญหาอะตอมไฮโดรเจนอะตอม เราทราบว่าหากเราสามารถสร้างสมการชโรดิงเงอร์ชนิดนี้ได้ เราก็จะสามารถหาคำตอบฟังก์ชันคลื่นสำหรับหนึ่งอิเล็กตรอน (ออร์บิทัล) ได้ อย่างไรก็ตาม เราต้องระลึกอยู่เสมอว่า คำตอบออร์บิทัลสำหรับอะตอมในระบบนี้จะมีรูปแบบไม่เหมือนกับคำตอบที่ได้จากระบบไฮโดรเจนอะตอม นอกจากนี้วิธีหาคำตอบออร์บิทัลสำหรับระบบอะตอมเสมือนไฮโดรเจน (อออนที่มีอิเล็กตรอนหนึ่งตัว) ที่เคยหาอาศัยคำตอบในระบบไฮโดรเจนอะตอมมาดัดแปลงโดยพิจารณาค่า  $Z$  ของอออน เราจะนำมาใช้สำหรับระบบที่กำลังกล่าวถึงนี้ไม่ได้

#### 4.6 วิธีการฮาร์ตรี-ฟ็อกก์

เราจะเริ่มต้นแก้ปัญหาโดยการพิจารณาสมิตโทเนียนโอเปอเรเตอร์สำหรับระบบอะตอมที่มีอิเล็กตรอน  $N$  ตัวซึ่งดัดแปลงจากสมการ (4.25) ดังนี้

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^N \hat{H}_j = \sum_{j=1}^N \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 + U_j(r_j) \right] \quad (4.26)$$

จากการประมาณการสนามศูนย์กลาง เราจะได้สมการชโรดิงเงอร์สำหรับอิเล็กตรอนตัวที่  $j$  ซึ่งเขียนได้ดังสมการข้างล่าง

$$\hat{H}_j \psi(r_j) = E_j \psi(r_j) \quad (4.27)$$

หลังจากที่ได้คำตอบ  $\psi(r_j)$  สำหรับอิเล็กตรอนแต่ละตัวแล้ว เราจะหาคำตอบฟังก์ชันคลื่นรวมสำหรับอิเล็กตรอนทั้ง  $N$  ตัวซึ่งใช้สัญลักษณ์  $\Psi_N(r_1 \dots r_N)$  ได้จากผลคูณของฟังก์ชันคลื่นสำหรับอิเล็กตรอนแต่ละตัวดังสมการ (4.28)

$$\Psi_N(r_1 \dots r_N) = \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \dots \psi_N(r_N) \quad (4.28)$$

รูปแบบฟังก์ชันคลื่นตามที่แสดงในสมการ (4.28) นี้ถูกเสนอโดยฮาร์ทรีย์ ดังนั้นเราจึงเรียกฟังก์ชันคลื่นชนิดนี้ว่า ฟังก์ชันฮาร์ทรีย์ ซึ่งต่อไปนี้จะใช้สัญลักษณ์  $\Psi_H$

#### 4.6.1 รูปแบบของฟังก์ชันพลังงานศักย์ $U_j(r_j)$

ฟังก์ชันพลังงานศักย์  $U_j(r_j)$  ในสมการ (4.26) เป็นเทอมที่สำคัญมากเนื่องจากเป็นฟังก์ชันหลักที่ต้องใช้ในการคำนวณหาคำตอบ  $\psi(r_j)$  ตามวิธีของฮาร์ทรีย์ ในการหารูปแบบของฟังก์ชันพลังงานศักย์ในระบบอะตอมที่มีอิเล็กตรอน  $N$  ตัวนี้เราต้องถือว่าไม่มีอันตรกิริยาโดยตรงระหว่างอิเล็กตรอนแต่ละคู่ หมายความว่า ไม่มีเทอมที่อยู่ในรูปแบบ  $e^2/r_{jk}$  สำหรับคู่อิเล็กตรอน  $j$  กับ  $k$  ที่อยู่ห่างกันด้วยระยะ  $r_{jk}$  แต่อิเล็กตรอนตัวที่เราสนใจ ( $j$ ) จะมีอันตรกิริยาต่อพลังงานศักย์เฉลี่ยที่เกิดจากอิเล็กตรอนที่เหลือตัวอื่นทุกตัว ตามข้อตกลงนี้แทนที่ความหนาแน่นประจุของอิเล็กตรอน  $k$  ที่ถูกสังเกตโดยอิเล็กตรอน  $j$  จะเป็น  $-e$  เฉยๆ ดังเช่นที่เราคุ้นเคย ในที่นี้จะกลายเป็น  $-e\psi_k^* \psi_k d\tau_k$  ซึ่ง  $\psi_k$  แทนออร์บิทัลของอิเล็กตรอน  $k$  และ  $\psi_k^* \psi_k d\tau_k$  คือ ความน่าจะเป็นที่จะพบอิเล็กตรอน  $k$  ในบริเวณ  $d\tau_k$  ดังนั้น พลังงานศักย์เฉลี่ยของอิเล็กตรอน  $j$  ที่เกิดจากอันตรกิริยาต่อความหนาแน่นประจุของอิเล็กตรอน  $k$  ( $U_{jk}(r_{jk})$ ) จึงมีรูปแบบฟังก์ชันดังนี้

$$U_{jk}(r_{jk}) = \int \psi_k^* \psi_k \frac{e^2}{r_{jk}} d\tau_k \quad (4.29)$$

เมื่อรวมพลังงานศักย์ที่เกิดจากอันตรกิริยาต่ออิเล็กตรอนตัวอื่นๆที่เหลือและนิวเคลียสที่มีประจุ  $+Ze$  รูปแบบของฟังก์ชันพลังงานศักย์เฉลี่ยทั้งหมดสำหรับอิเล็กตรอน  $j$  จะเขียนได้ว่า

$$U_j(r_j) = -\frac{Ze^2}{r_j} + \sum_{k \neq j} \int \frac{\psi_k^* \psi_k}{r_{jk}} e^2 d\tau_k \quad (4.30)$$

ซึ่งเทอมแรกแทนอันตรกิริยาต่อนิวเคลียสและเทอมหลังแทนอันตรกิริยาต่ออิเล็กตรอนที่เหลือทั้งหมด

#### 4.6.2 ขั้นตอนการคำนวณแบบฮาร์ทรี่

การคำนวณแบบฮาร์ทรี่ต้องปฏิบัติตามขั้นตอนเรียงตามลำดับดังนี้

- 1) เลือกชุดของฟังก์ชันคลื่นเริ่มต้นจำนวน  $N$  ฟังก์ชันสำหรับอิเล็กตรอน จำนวน  $N$  ตัว ในอะตอม เราจะใช้สัญลักษณ์เป็น  $\psi_1^0, \psi_2^0, \dots, \psi_N^0$  ตามลำดับ
- 2) หาพลังงานศักย์ของอิเล็กตรอนตัวแรก ( $U_1(r_1)$ ) จากชุดของออร์บิทัลจำนวน  $N-1$  ออร์บิทัลโดยใช้สมการ (4.30) และแทนค่า  $\psi_k$  ด้วย  $\psi_2^0$  จนถึง  $\psi_N^0$  (ไม่ต้องใช้  $\psi_1^0$ )
- 3) แทนค่า  $U_1(r_1)$  ลงในสมการชโรดิงเงอร์ (4.27) เพื่อหาคำตอบฟังก์ชันคลื่นค่าใหม่ของ  $\psi_1$  ซึ่งเราจะใช้สัญลักษณ์สำหรับคำตอบฟังก์ชันคลื่นที่ได้ในขั้นตอนนี้ว่า  $\psi_1^1$
- 4) คำนวณพลังงานศักย์ของอิเล็กตรอนตัวที่ 2 ( $U_2(r_2)$ ) โดยใช้ฟังก์ชันชุดเดิมในขั้นตอนที่ 1 ทั้งหมดยกเว้น  $\psi_2^0$  และใช้  $\psi_1^1$  แทนที่จะเป็น  $\psi_1^0$
- 5) คำนวณหาคำตอบฟังก์ชันคลื่นสำหรับอิเล็กตรอนตัวที่ 2 ทำนองเดียวกับขั้นตอนที่ 3 จะได้  $\psi_2^1$
- 6) ทำแบบเดียวกันสำหรับอิเล็กตรอนตัวอื่นจนครบทุกตัวซึ่งจนถึงขั้นตอนนี้เราจะได้ฟังก์ชันคลื่นชุดใหม่เป็น  $\psi_1^1, \psi_2^1, \dots, \psi_N^1$
- 7) เริ่มต้นการคำนวณใหม่ตั้งแต่ขั้นตอนที่ 2 โดยใช้ชุดฟังก์ชันคลื่นที่ได้ในขั้นตอนที่ 6 เพื่อหาคำตอบ  $\psi_1^2, \psi_2^2, \dots, \psi_N^2$

8) จำนวนแบบนี้ไปเรื่อยๆจนกว่าพบว่าค่าพลังงานศักย์ที่ได้สำหรับอิเล็กตรอนทุกตัว ไม่เปลี่ยนแปลงซึ่งเราเรียกว่าเกิด self-consistent ของพลังงานศักย์จึงหยุด

เมื่อได้ค่าพลังงานศักย์ที่ self-consistent แล้วซึ่งเป็นค่าที่ดีที่สุด ให้นำไปแทนค่าลงในสมการโทเนียนตามสมการ (4.26) เพื่อหาคำตอบฟังก์ชันคลื่นสำหรับอะตอม คำตอบที่ได้จะมีรูปแบบเป็นผลคูณของฟังก์ชันคลื่นสำหรับอิเล็กตรอนหนึ่งตัวจำนวน  $N$  ฟังก์ชันตามสมการ (4.28) ซึ่งเรียกว่า ฟังก์ชันฮาร์ทรี่ ( $\Psi_{ii}$ )

ส่วนพลังงานรวมของอะตอมคำนวณได้จาก

$$E_i = \frac{\int \Psi_{ii}^* \hat{H} \Psi_{ii} d\tau}{\int \Psi_{ii}^* \Psi_{ii} d\tau} \quad (4.31)$$

นอกจากพลังงานแล้ว เราอาจใช้ฟังก์ชันฮาร์ทรี่ ในการคำนวณสมบัติอื่นๆของอะตอมได้เช่นกันซึ่งในปัจจุบันมีระบบคอมพิวเตอร์ทันสมัยและมีความเร็วสูงช่วยอำนวยความสะดวกในการคำนวณ

#### 4.6.3 ฟังก์ชันฮาร์ทรี่-ฟ็อกก์

ถึงตอนนี้เราจะเห็นได้ว่ารูปแบบคำตอบฟังก์ชันฮาร์ทรี่สำหรับอะตอมเป็นผลคูณของออร์บิทัลธรรมดา (spatial orbital) จำนวน  $N$  ออร์บิทัลที่ไม่ได้คำนึงถึงสปินของอิเล็กตรอนเลย ซึ่งหากพิจารณาตามโครงสร้างที่แท้จริงของอะตอมจากกรณีฮีเลียมและลิเทียมอะตอมในบทก่อนๆ เราทราบว่าสปินของอิเล็กตรอนเป็นส่วนหนึ่งที่สำคัญมากสำหรับคำตอบฟังก์ชันคลื่น ต่อมาฟ็อกก์กับสแลเทอร์จึงเสนอให้ใช้ออร์บิทัลชนิดที่คำนึงถึงสปินด้วย นั่นคือ สปินออร์บิทัล (spin orbital) ดังนั้น รูปแบบคำตอบฟังก์ชันคลื่นสำหรับอะตอมที่มีอิเล็กตรอนหลายตัวจึงควรเป็นผลคูณของสปินออร์บิทัล แทนที่จะเป็นออร์บิทัลธรรมดา นอกจากนี้เพื่อให้สอดคล้องกับหลักจำกัดจำเพาะของพอลิที่เกี่ยวข้องกับสมบัติของอิเล็กตรอนในอะตอมซึ่งระบุว่า คำตอบฟังก์ชันคลื่นที่ถูกต้อง

สำหรับอะตอมจะต้องปฏิสมมาตรต่อการสลับที่ของอิเล็กตรอนคู่ใดๆ เราจะต้องนำผลคูณของสปินออร์บิทัลมารวมกันแบบผลบวกเชิงเส้นอย่างปฏิสมมาตรด้วยจึงจะได้คำตอบฟังก์ชันคลื่นที่ถูกต้องซึ่งก็คือ สแลเตอร์ดีเทอร์มิแนนต์ของสปินออร์บิทัล นั่นเอง ฟังก์ชันคลื่นชนิดนี้เราเรียกว่า ฟังก์ชันฮาร์ตรี-ฟ็อกก์ ( $\Psi_{HF}$ ) และการคำนวณแบบฮาร์ตรีที่ใช้ฟังก์ชันฮาร์ตรี-ฟ็อกก์ เราเรียกว่า การคำนวณแบบฮาร์ตรี-ฟ็อกก์ (Hartree-Fock calculation)

### ตัวอย่างรูปแบบฟังก์ชันฮาร์ตรี-ฟ็อกก์

1. ฮีเลียมอะตอมที่มีการจัดอิเล็กตรอนแบบ  $1s^2$

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s\alpha(1) & 1s\beta(1) \\ 1s\alpha(2) & 1s\beta(2) \end{vmatrix}$$

2. ลิเทียมอะตอมที่มีการจัดอิเล็กตรอนแบบ  $1s^2 2s^1$

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} 1s\alpha(1) & 1s\beta(1) & 2s\alpha(1) \\ 1s\alpha(2) & 1s\beta(2) & 2s\alpha(2) \\ 1s\alpha(3) & 1s\beta(3) & 2s\alpha(3) \end{vmatrix}$$

3. ฮีเลียมอะตอมที่มีการจัดอิเล็กตรอนแบบ  $1s^1 2s^1$

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s\alpha(1) & 2s\beta(1) \\ 1s\alpha(2) & 2s\beta(2) \end{vmatrix} + \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s\beta(1) & 2s\alpha(1) \\ 1s\beta(2) & 2s\alpha(2) \end{vmatrix} \right\}$$

#### 4.6.4 สมการฮาร์ตรี-ฟ็อกก์

จากตัวอย่างรูปแบบฟังก์ชันฮาร์ตรี-ฟ็อกก์ข้างบนซึ่งประกอบด้วยสปินออร์บิทัลจำนวนหนึ่งที่ถูกเรียงตามรูปแบบของสแลเตอร์ดีเทอร์มิแนนต์ สปินออร์บิทัลเหล่านี้เรียกว่า ฮาร์ตรี-ฟ็อกก์ออร์บิทัล ซึ่งเราต้องคำนวณหาตามวิธี self-consistent field เช่นเดียวกับวิธีการของฮาร์ตรีที่กล่าวมาแล้วในหัวข้อ 4.6.2 สมการดิฟเฟอเรนเชียลสำหรับ

ใช้หาคำตอบฮาร์ตรี-พ็อกก์ออร์บิทัลเหล่านี้เราเรียกว่า สมการฮาร์ตรี-พ็อกก์ ซึ่งมีรูปแบบเป็นสมการไอเกนเช่นเดียวกับสมการชโรดิงเจอร์ กล่าวคือ

$$\hat{H}f_j = \varepsilon_j f_j \quad j = 1, 2, \dots, N \quad (4.32)$$

โดยไอเกนฟังก์ชัน  $f_j$  แทน สปินออร์บิทัลของอิเล็กตรอนตัวที่  $j$  และ ค่าคงที่ไอเกน  $\varepsilon_j$  เป็นพลังงานของสปินออร์บิทัล  $j$  ส่วนโอเปอเรเตอร์  $\hat{H}$  เรียกว่า พ็อกก์ หรือ ฮาร์ตรี-พ็อกก์ โอเปอเรเตอร์ ซึ่งเป็นฮาร์ตรี-พ็อกก์แฮมิลโทเนียนที่มีประสิทธิภาพ เนื่องจากรูปแบบของฮาร์ตรี-พ็อกก์แฮมิลโทเนียนตามสมการ (4.26) เกี่ยวข้องกับเทอมพลังงานศักย์  $U_j(r_j)$  ซึ่งคำนวณได้จากสมการ (4.30) ที่ผลลัพธ์ขึ้นกับชนิดของออร์บิทัลที่ใช้ ( $\psi_k$ ) ดังนั้นฮาร์ตรี-พ็อกก์แฮมิลโทเนียนที่มีประสิทธิภาพสำหรับฟังก์ชันฮาร์ตรีและฟังก์ชันฮาร์ตรี-พ็อกก์ย่อมมีรูปแบบที่ต่างกัน (รายละเอียดไม่ขอกกล่าวในที่นี้)

#### 4.7 การคำนวณพลังงานฮาร์ตรีของฮีเลียมอะตอมตรงสภาวะพื้น

ฮีเลียมอะตอมมีอิเล็กตรอน 2 ตัว จากสมการ (4.26) เราจึงเขียนแฮมิลโทเนียนสำหรับฮีเลียมอะตอมได้ว่า

$$\begin{aligned} \hat{H}_{He} &= \sum_{i=1}^2 \hat{H}_i = \sum_{i=1}^2 \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(r_i) \right] \\ &= \hat{H}_1 + \hat{H}_2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 + U_1(r_1) - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 + U_2(r_2) \end{aligned} \quad (4.33)$$

จากการประมาณการสนามศูนย์กลาง เราจะได้สมการชโรดิงเจอร์จำนวน 2 สมการสำหรับอิเล็กตรอนทั้ง 2 ตัวดังนี้

$$\hat{H}_1 \psi(r_1) = E_1 \psi(r_1) \quad (4.34)$$

$$\hat{H}_2 \psi(r_2) = E_2 \psi(r_2) \quad (4.35)$$

โดย  $\psi(r_1)$  และ  $\psi(r_2)$  เป็นออร์บิทัลที่เรากำลังหาคำตอบที่ดีที่สุดสำหรับอิเล็กตรอนตัวที่ 1 และ 2 ตามลำดับ ส่วน  $E_1$  และ  $E_2$  เป็นพลังงานสำหรับแต่ละออร์บิทัล และ ฟังก์ชันฮาร์ตรี จะมีรูปแบบเป็นผลคูณของออร์บิทัลทั้งสอง คือ

$$\Psi_{He}(r_1, r_2) = \psi(r_1)\psi(r_2) \quad (4.36)$$

ส่วนฟังก์ชันพลังงานศักย์มีจำนวน 2 ฟังก์ชันสำหรับอิเล็กตรอนแต่ละตัวดังนี้

$$U_1(r_1) = -\frac{Ze^2}{r_1} + \int \frac{\psi(r_2)^* \psi(r_2)}{r_{12}} e^2 d\tau_2 \quad (4.37)$$

$$U_2(r_2) = -\frac{Ze^2}{r_2} + \int \frac{\psi(r_1)^* \psi(r_1)}{r_{12}} e^2 d\tau_1 \quad (4.38)$$

ต่อไปให้เข้าสู่ขั้นตอนการคำนวณแบบฮาร์ทรีเพื่อคำนวณหา  $U_1(r_1)$  และ  $U_2(r_2)$  จนกระทั่งได้ค่าที่ไม่เปลี่ยนแปลง (self-consistent) และเป็นค่าพลังงานศักย์ที่ดีที่สุดของแต่ละอิเล็กตรอน แล้วนำค่าดังกล่าวไปแทนลงในสมการ (4.33) เพื่อแก้สมการชโรดิงเงอร์ ก็จะได้คำตอบฟังก์ชันฮาร์ทรี ( $\Psi_{He}$ ) ที่มีรูปแบบตามสมการ (4.36) ออกมา

สำหรับการหาพลังงานฮาร์ทรี ( $E_{He}$ ) ให้คำนวณจากสมการ (4.31) ดังนี้

$$\begin{aligned} E_{He} &= \int \Psi_{He}^* \hat{H} \Psi_{He} d\tau \\ &= \iint \psi(r_1)^* \psi(r_2)^* \hat{H} \psi(r_1)\psi(r_2) d\tau_1 d\tau_2 \\ &= I_1 + I_2 + J_{12} \end{aligned} \quad (4.39)$$

$$\text{โดย } I_j = \int \psi(r_j)^* \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 - \frac{Ze^2}{r_j} \right] \psi(r_j) d\tau_j \quad (4.40)$$

$$\text{และ } J_{12} = \iint \psi(r_1)^* \psi(r_2)^* \frac{e^2}{r_{12}} \psi(r_1)\psi(r_2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (4.41)$$

เทอม  $J_{12}$  นี้ เรียกว่า คูลอมบ์อินทิกรัล ซึ่งแสดงถึงแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอน

จะเห็นได้ว่าพลังงานฮาร์ทรีขึ้นกับคูลอมบ์อินทิกรัลและชนิดของออร์บิทัลที่ใช้ในการคำนวณ ตัวอย่างการหาค่าเฉพาะของพลังงานของฮีเลียมอะตอมให้ดูในหัวข้อถัดไป

#### 4.8 การคำนวณแบบฮาร์ทรี-ฟ็อกที่ใช้ออร์บิทัลแบบสแลเตอร์

ในการคำนวณแบบฮาร์ทรี-ฟ็อก เราอาจแทนสปินออร์บิทัล ( $f_j$ ) ด้วยออร์บิทัลแบบสแลเตอร์ (Slater-type orbitals ซึ่งเขียนย่อว่า STO's) นักศึกษาอย่าสับสนกับคำว่า



“สแลเทอร์ดีเทอร์มิแนนต์” ที่เราเคยกล่าวถึงก่อนหน้านี้ ออร์บิทัลแบบสแลเทอร์มีรูปแบบดังนี้

$$\frac{[2\xi/a_0]^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}} r^{n-1} e^{-\xi r/a_0} Y_l^m(\theta, \phi) \quad (4.42)$$

พารามิเตอร์  $\xi$  เรียกว่า ออร์บิทัลเอกซ์โพเนนต์ (orbital exponent) ซึ่งเป็นค่าบวกใดๆที่ไม่จำเป็นต้องเป็นเลขจำนวนเต็ม แต่ค่า  $n$ ,  $l$  และ  $m$  ซึ่งเป็นเลขควอนตัมต้องเป็นเลขจำนวนเต็มบวกเสมอ ในทางทฤษฎีการคำนวณโดยใช้ออร์บิทัลชนิดนี้ เราต้องนำออร์บิทัลทั้งหมดมารวมกันแบบผลบวกเชิงเส้นจึงจะได้ตัวแทนฮาร์ตรี-ฟ็อกก์ออร์บิทัลที่แท้จริง แต่ในทางปฏิบัติหากเราเลือกฟังก์ชันแบบสแลเทอร์ที่เหมาะสมจะเข้ากับฮาร์ตรี-ฟ็อกก์ออร์บิทัลของระบบที่กำลังคำนวณอยู่ได้ เราอาจใช้เพียง 2-3 ออร์บิทัลก็สามารถได้คำตอบที่ถูกต้องได้ (สำหรับผู้ไม่มีประสบการณ์ การเลือกฟังก์ชันที่เหมาะสมจะดังกล่าว่าเป็นเรื่องค่อนข้างยาก)

คลีเมนติ และ โรเอตติ (Clementi and Roetti) ใช้ออร์บิทัลชนิดนี้ในการคำนวณฮาร์ตรี-ฟ็อกก์ออร์บิทัลสำหรับธาตุ 54 ตัวแรกในตารางธาตุเอาไว้แล้ว แต่ในที่นี้ขอยกตัวอย่างเฉพาะกรณีฮีเลียมอะตอมตรงสภาวะพื้นซึ่งคลีเมนติและโรเอตติใช้ฟังก์ชันฮาร์ตรี-ฟ็อกก์ที่มีรูปแบบเป็น

$$f(1)f(2)\sqrt{2}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \quad (4.43)$$

โดยฟังก์ชัน  $f(j)$  ใช้แทน 1s ออร์บิทัลสำหรับอิเล็กตรอนแต่ละตัวในฮีเลียม ฟังก์ชันนี้เกิดจากผลรวมระหว่าง 1s ออร์บิทัลแบบสแลเทอร์จำนวน 5 ออร์บิทัล กล่าวคือ

$$f_j = \pi^{-1/2} \sum_{i=1}^5 c_i \left(\frac{\xi_i}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\xi_i r/a_0} \quad (4.44)$$

คำตอบที่ได้สำหรับพารามิเตอร์  $c_i$  และ  $\xi_i$  มีค่าดังต่อไปนี้

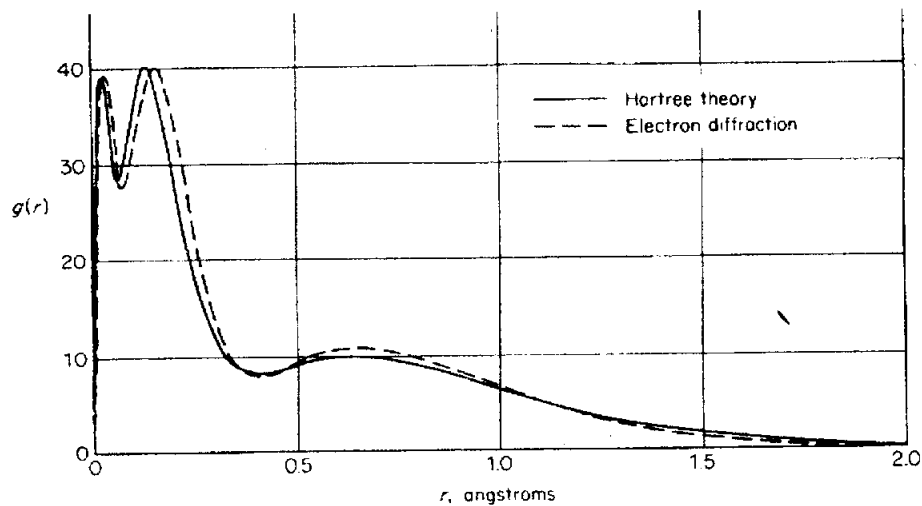
$$\begin{aligned} c_1 &= 0.76838 & \xi_1 &= 1.41714, & c_4 &= -0.00994 & \xi_4 &= 6.52699 \\ c_2 &= 0.22346 & \xi_2 &= 2.37682, & c_5 &= 0.00230 & \xi_5 &= 7.94252 \\ c_3 &= 0.04082 & \xi_3 &= 4.39628, & & & & \end{aligned}$$

สำหรับคำตอบพลังงานฮาร์ตรี-ฟ็อกก์มีค่าเท่ากับ  $-77.9 \text{ eV}$  ซึ่งสูงกว่าค่าพลังงานที่แท้จริง ( $-79.0 \text{ eV}$ ) อยู่เท่ากับ  $1.1 \text{ eV}$  ค่าผลต่างระหว่างพลังงานฮาร์ตรี-ฟ็อกก์กับพลังงานที่แท้จริงนี้เราเรียกว่า พลังงานคอร์รีเลชัน (correlation energy) โดยทั่วไปแล้วการคำนวณแบบฮาร์ตรี-ฟ็อกก์ไม่ว่ากับอะตอมใดก็ตามจะให้คำตอบพลังงานที่สูงกว่าค่าที่แท้จริงอยู่ประมาณ 1 เปอร์เซ็นต์เสมอ ทั้งนี้เพราะมีข้อจำกัดตรงที่วิธีการฮาร์ตรี-ฟ็อกก์ต้องอาศัยการประมาณการสนามศูนย์กลางซึ่งพิจารณาอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนในเทอมของค่าเฉลี่ย แทนที่จะเป็นอันตรกิริยาโดยตรงระหว่างอิเล็กตรอนต่ออิเล็กตรอน ดังนั้นทุกอะตอมในตารางธาตุจะมีค่าพลังงานคอร์รีเลชันเฉพาะอะตอมนั้นๆ

ข้อสังเกตเกี่ยวกับผลการคำนวณของคลีเมนต์และโรเอตติจะเห็นว่า เทอมใหญ่ที่สุดของพารามิเตอร์ที่ได้ คือ  $c_1$  ที่มีค่าเท่ากับ  $0.76838$  และมีค่าออร์บิทัลเอกซ์โพเนนต ( $\xi_1$ ) เท่ากับ  $1.41714$  ซึ่งใกล้เคียงกับออร์บิทัลเอกซ์โพเนนตในฟังก์ชันเวรีเอชันที่ใช้ในการคำนวณตามทฤษฎีเวรีเอชันซึ่งมีค่าเท่ากับ  $1.6875$

#### 4.9 ความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่ได้จากฟังก์ชันฮาร์ตรี-ฟ็อกก์

ในที่นี้จะพิจารณาตัวอย่างความหนาแน่นอิเล็กตรอนในกรณีของอาร์กอนอะตอม (Ar) เราอาจพิจารณาความหนาแน่นอิเล็กตรอนได้จากฟังก์ชันการกระจายเชิงรัศมี (radial distribution function) ซึ่งหาได้โดยการอินทิเกรตฟังก์ชัน  $\Psi_{HF}^* \Psi_{HF}$  ตามค่ามุม  $\theta$  และ  $\phi$  แล้วนำผลการอินทิเกรตมาคูณกับ  $r^2$  จากการพลอตกราฟระหว่างฟังก์ชันการกระจายเชิงรัศมี ( $g(r)$ ) กับ รัศมี ( $r$ ) สำหรับอาร์กอนอะตอมได้กราฟเส้นทึบดังที่แสดงในรูป 4.1



รูป 4.1 แสดงการเปรียบเทียบฟังก์ชันการกระจายเชิงรัศมีสำหรับอาร์กอน  
 อะตอมที่ได้จากการคำนวณแบบฮาร์ตรี-ฟ็อกก์ (เส้นทึบ) กับ ที่ได้จาก  
 ข้อมูลการทดลองอิเล็กตรอนดิฟแฟรกชัน (เส้นประ)

จากการเปรียบเทียบกับกราฟที่ได้จากข้อมูลการทดลองอิเล็กตรอนดิฟแฟรกชัน (เส้น  
 ประ) จะเห็นได้ว่า กราฟเส้น โค้งทั้งสองเกือบทับกันจนเป็นเส้นเดียวกัน นั่นแสดงว่าผล  
 การคำนวณความหนาแน่นอิเล็กตรอนตามวิธีการฮาร์ตรี-ฟ็อกก์สอดคล้องกับผลจาก  
 การทดลองมากซึ่งแสดงถึงความแม่นยำของทฤษฎี

## แบบฝึกหัดบทที่ 4

- จงให้ความหมายของคำต่อไปนี้
  - ฟังก์ชันเวรีเอชัน
  - เวรีเอชันอินทิกรัล
  - เวรีเอชันพารามิเตอร์
  - Screening Effect
  - Effective Nuclear Charge
- จงอธิบายหลักการของทฤษฎีเวรีเอชันพอเข้าใจ
- จงพิสูจน์ว่าพลังงานเวรีเอชันไม่เคยมีค่าต่ำกว่าค่าพลังงานต่ำสุดที่แท้จริงของระบบ
- โดยอาศัยทฤษฎีเวรีเอชัน จงคำนวณพลังงานตรงสภาวะพื้นของฮีเลียมอะตอมที่ใช้ฟังก์ชันในรูปแบบของผลคูณของ  $1s$  ออร์บิทัลสำหรับไฮโดรเจนอะตอมเป็นฟังก์ชันเริ่มต้น พร้อมทั้งอภิปรายสรุปผลการคำนวณที่ได้
- ด้วยวิธีเดียวกับข้อ 4 ถ้าการจัดอิเล็กตรอนในฮีเลียมอะตอมเป็นแบบ  $1s^1 2s^1$  ฟังก์ชันเวรีเอชันน่าจะมีรูปแบบเป็นอย่างไรและค่าพลังงานที่คำนวณได้จะเป็นเท่าใด
- ในการคำนวณหาพลังงานต่ำสุดสำหรับฮีเลียมอะตอม ฟังก์ชันเวรีเอชันควรมีรูปแบบเป็นอย่างไรจึงจะทำให้ผลการคำนวณได้ค่าใกล้เคียงกับค่าที่แท้จริงมากที่สุด
- จงเขียนแฮมิลโทเนียนโอเปอเรเตอร์สำหรับเบริลเลียมอะตอม (Be)
- จงอธิบายความหมายของคำว่า central field approximation
- ฟังก์ชันฮาร์ตรี กับ ฟังก์ชันฮาร์ตรี-ฟ็อกก์ ต่างกันอย่างไร จงอธิบาย