บรรยาย 13 อะตอมฮีเลียม

SCPY152, ฟิสิกส์-คณะวิทย์-มหิดล, ภาคปลาย 2564-65

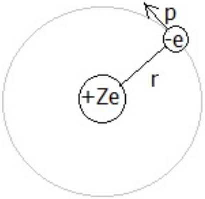
อุดม รอบคอบ

8 มีนาคม 2565

อะตอมเสมือนไฮโดรเจน

- ความสำเร็จของฟิสิกส์ควอนตัมในการบรรยายอะตอมไฮโดรเจน ทำให้เรา นึกถึงการบรรยายอะตอมอื่นๆ ในตารางธาตุ ความยาก อยู่ที่อะตอมอื่นมี อิเล็กตรอนมากกว่า 1 ตัว อันตรกิริยาคูลอมบ์ ระหว่างอิเล็กตรอน ทำให้ การวิเคราะห์สเป็กตรัมอะตอมยุ่งเหยิง
- วิธีที่ง่าย คือ เราเพิ่มจำนวนประจุบวกที่นิวเคลียสก่อน แล้วค่อยเพิ่ม อิเล็กตรอนในภายหลัง อะตอมที่มี 1 อิเล็กตรอน และมีประจุ +Ze ที่นิวเคลียส คืออะตอมเสมือนไฮโดรเจน (hydrogen-like atom) พลังงาน ศักย์คูลอมบ์ของอิเล็กตรอนจะมีค่าดังนี้

$$U_C(r) = -\frac{ZKe^2}{r}$$



- โครงสร้างอิเล็กตรอน (วงโคจร) และพลังงาน ของอะตอม จะมีการปรับปรุงจากอะตอมไฮโดรเจน ด้วยพจน์ของ Z ดังนี้

$$r_n(Z) = n^2 a_Z, \ a_Z = \frac{a_0}{Z} \mapsto R_{nl}(r_n) = R_{nl}(Zr/na_0)$$

$$E_n(Z) = -\frac{1}{2} m_e c^2 \alpha^2 Z^2 \frac{1}{n^2} = Z^2 E_{0n}$$

ตัวอย่างฟังก์ชันในแนวรัศมี

$$R_{10}(r) = 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-Zr/a_0}$$

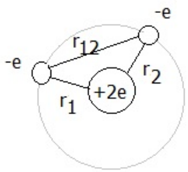
$$R_{20}(r) = 2\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(1 - \frac{Zr}{2a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$$

$$R_{21}(r) = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$$

อะตอมฮีเลียม

- ฮีเลียมมีอิเล็กตรอน 2 ตัว และ Z=2 พลังงานศักย์คูลอมบ์ของอิเล็กตรอนทั้งสอง คือ

$$U(r_1, r_2) = -\frac{2Ke^2}{r_1} - \frac{2Ke^2}{r_2} + \frac{Ke^2}{r_{12}}$$



- เราเริ่มต้นด้วยการยกพลังงานศักย์คูลอมบ์ระหว่างอิเล็กตรอนออกก่อน ดังนี้อิเล็กตรอนทั้งสองจะเป็นอิสระต่อกัน พลังงานในสถานะพื้นของอะตอมจะมีค่าเท่ากับ

$$E_{1,1} = E_1 + E_1 = -4(13.6eV) - 4(13.6eV) = -108.8eV$$

- เมื่อเทียบกับค่าที่วัดได้จริง (-79.26 eV) แสดงว่าพจน์ของพลังงานศักย์คูลอมบ์ระหว่างอิเล็กตรอนมีผลต่อระดับพลังงานอะตอมอย่างมาก
- เราจะวิเคราะห์ผลกระทบนี้ต่อพลังงานในสถานะพื้นของอะตอมจากการคำนวณแบบค่าเฉลี่ยควอนตัม ด้วยฟังก์ชันสถานะพื้นของอิเล็กตรอนทั้งสอง โดยยังสมมติว่าไม่ได้รับผลกระทบใดๆ จากแรงผลักคูลอมบ์ระหว่างอิเล็กตรอน (ซึ่งไม่เป็นความจริง)

$$\varphi_{100,100}(1,2) = \varphi_{100}(1)\varphi_{100}(2) = \frac{Z^3}{\pi a_0^3} e^{-Z(r_1+r_2)/a_0}$$

$$\Delta E_{11} = \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 |\varphi_{100}(r_1)|^2 \frac{Ke^2}{r_{12}} |\varphi_{100}(r_2)|^2$$

$$= \frac{5}{8} \frac{(2)Ke^2}{a_0} = \frac{5}{2}\left(\frac{Ke^2}{2a_0}\right) = 2.5(13.6eV) = 34.0eV \qquad (1)$$

- พบว่าได้ผลใกล้เคียงกับการทดลองมากขึ้น ดังนี้

$$E_{11} + \Delta E_{11} = -108.8eV + 34.0eV = -74.8eV$$

- รายละเอียดในการคำนวณ ΔE_{11}

$$\Delta E_{11} = (Ke^2)\left[\frac{1}{\pi}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3\right]^2 \int_0^\infty dr_1 r_1^2 e^{-2Zr_1/a_0} \int_0^{2\pi} d\phi_1 \int_{-1}^{1} d\cos\theta_1$$
$$\times \int_0^\infty dr_2 r_2^2 e^{-2Zr_2/a_0} \int_0^{2\pi} d\phi_2 \int_{-1}^{1} d\cos\theta_2 \frac{1}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos\theta_{12}}}$$

สมมติให้ $\vec{r}_1$ อยู่ในแนว z ก่อน ดังนั้ $\theta_{12} = \theta_2$ มีผลให้

$$\int_0^{2\pi} d\phi_2 \int_{-1}^{1} d\cos\theta_2 \frac{1}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos\theta_2}}$$
$$= 2\pi\left[\frac{-2}{2r_1 r_2}\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos\theta_2}\right]_{\cos\theta_2=-1}^{+1}$$
$$= \frac{2\pi}{r_1 r_2}\left[-\sqrt{(r_1 - r_2)^2} + \sqrt{(r_1 + r_2)^2}\right] = \frac{2\pi}{r_1 r_2}[-|r_1 - r_2| + (r_1 + r_2)] \quad (2)$$

ตามต่อด้วยการอินทีเกรตมุม ϕ_1, θ_1 ได้อย่างอิสระ มีผลให้

$$\Delta E_{11} = (Ke^2)\frac{1}{\pi^2}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^6 (4\pi)(2\pi)$$
$$\int_0^\infty dr_1 r_1 e^{-2Zr_1/a_0} \int_0^\infty dr_2 r_2 e^{-2Zr_2/a_0}[r_1 + r_2 - |r_1 - r_2|] \tag{3}$$

ตอนนี้มี 2 กรณีคือ $r_1 > r_2$ และ $r_1 < r_2$ ซึ่งจะให้ผลการคำนวณเท่ากัน เราเลยทำเฉพาะกรณีแรก พบว่า

$$\Delta E_{11}^{>} = (Ke^2)16\left(\frac{Z}{a_0}\right)^6 \int_0^\infty dr_1 r_1 e^{-2Zr_1/a_0} \int_0^{r_1} dr_2 r_2^2 e^{-2Zr_2/a_0}$$
$$= \frac{ZKe^2}{2a_0}\int_0^\infty dx x e^{-x}\int_0^x dy y^2 e^{-y}, \; x = \frac{2Zr_1}{a_0}, y = \frac{2Zr_2}{a_0}$$
$$= \frac{ZKe^2}{2a_0}\int_0^\infty dx x e^{-x}(2 - e^{-x}(2 + x(2+x))) = \frac{ZKe^2}{2a_0}\frac{5}{8}$$
$$\Delta E_{11} = \Delta E_{11}^{>} + \Delta E_{11}^{<} = \frac{5}{4}\frac{ZKe^2}{2a_0} = \frac{5}{2}\frac{Ke^2}{2a_0} \;\; QED$$

ชุดคำสั่ง Mathematica

```
In[1]:= f = Integrate [y ^ 2 * Exp [-y], {y, 0, x}]
```

Out[1]= $2 - e^{-x} (2 + x (2 + x))$

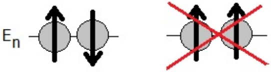
```
In[2]:= g = Integrate [x * Exp [-x] * f, {x, 0, ∞}]
```

Out[2]= $\frac{5}{8}$

- นอกจากจะพบแรงผลักคูลอมบ์ระหว่างอิเล็กตรอน มีผลอย่างมากต่อโครงสร้างพลังงานของอิเล็กตรอนในอะตอม ยังพบว่า สปิน ของอิเล็กตรอนก็มีผลอย่างมากด้วยเช่นกัน
- ผมกระทบแรก คือ ในแง่มุมของสถิติควอนตัมที่เกี่ยวข้องกับสปินของอนุภาคที่บรรยายโดย วูฟกัง เพาลี ซึ่งได้กล่าวเอาไว้ว่า

อิเล็กตรอนสองตัวจะอยู่ในสถานะควอนตัมเดียวกัน
โดยที่มีสถานะสปินตรงกัน (ขึ้น/ลง) ไม่ได้

อิเล็กตรอนมีสปิน $s = 1/2$ และถูกจัดว่าเป็นพวก *เฟอร์มิออน* แต่ในกรณีของโฟตอนที่มีสปิน $s = 1$ และถูกเรียกว่า *โบซอน* จะไม่เข้าข่ายเงื่อนไขนี้ *สิ่งนี้ถูกเรียกว่า หลักการกีดกันของเพาลี* (Pauli exclusion principle)



- ผลกระทบถัดมา คือ ในระบบควอนตัมที่มีอิเล็กตรอน 2 ตัว แต่อิเล็กตรอนมีสถานะสปิน $s_{1,2} = 1/2$ เราต้องพิจารณาสถานะสปินรวม (total spin) ของระบบ

$$\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2, \;\; s_{1,2} = 1/2 \mapsto S^2 = s(s+1)\hbar^2, \;\; s = 1, 0$$

$$s = 1, m_s = 0, \pm 1 \mapsto \;\chi^S(s, m_s)_{triplet} = \begin{cases} (1, +1) = (\uparrow\uparrow) \\ (1, 0) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow) \\ (1, -1) = (\downarrow\downarrow) \end{cases}$$

$$s = 0, m_s = 0 \mapsto \chi^A(s, m_s)_{singlet} = (0, 0) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow)$$

เมื่อ S/A หมายถึงสถานะ Symmetric/Asymmetric

- ออร์บิทัลอะตอมของฮีเลียมในสถานะพื้น จะถูกพิจารณาจากออร์บิทัลของอิเล็กตรอนทั้งสอง ในรูปแบบของผลรวมเชิงเส้น

$$\psi_g^{S/A}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_{100}(1)\psi_{100}(2) \pm \varphi_{100}(2)\varphi_{100}(1)]$$

- ผลรวมสถานะพื้นของฮีเลียม จะเป็นดังนี้

$$\psi_{g,s}^{A}(1,2) = \begin{cases} \psi_g^A(1,2)\chi^S, & ortho - Helium \\ \psi_g^S(1,2)\chi^A, & para - Helium \end{cases}$$