บทที่ 3

ศักย์ยังผลของอะตอมโซเดียม โดยวิธีของโปรคอฟยิว

การศึกษาพลังงานศักย์ของอะตอมต่างๆมีได้หลายวิธีตามที่ได้กล่าวไว้แล้วในบทที่หนึ่ง วิธีที่น่าสนใจมากคือวิธีการประมาณแบบกึ่งจัดเจน ผลงานของโปรคอฟยิวที่ได้หาศักย์ยังผลของอะตอมโซเดียมในสนามศูนย์กลางโดยอาศัยจากกฎควอนไตเซชันของบอร์-ซอมเมอร์เฟลด์ให้ผลผิดพลาดไปเพียง 1% นับได้ว่าศักย์ยังผลของโปรคอฟยิวดีมากพอสมควร ดังนั้นเราจะศึกษาวิธีการหาศักย์ยังผลของอะตอมแอลคาไล ตามโปรคอฟยิวโดยละเอียดดังนี้

จากสมการ (2.6.7) คิดตามแนวรัศมีและตามแนวเชิงมุม

$$\oint p_r \, dr = (n_r + \tfrac{1}{2})h \qquad n_r = 0,1,2 \ldots\ldots$$

$$\int_0^{2\pi} p_\phi \, d\phi = 2\pi p_\phi = n_\phi h = kh \qquad k = 1,2,3 \ldots\ldots$$

ให้ $n_r + n_\phi = n$ หรือ $n_r = n-k$ เมื่อ $k = n_\phi$ ดังนั้น

$$\oint p_r \, dr = (n-k+\tfrac{1}{2})h$$

ในที่นี้ $k = l+1$ ดังนั้น

$$\oint p_r \, dr = (n-l-\tfrac{1}{2})h \qquad (3.1)$$

เมื่อ p_r คือโมเมนตัมตามแนวรัศมี (radial momentum)

n คือเลขจำนวนควอนตัมหลัก (principle quantum number)

l คือเลขจำนวนควอนตัมเชิงมุม (angular quantum number)

h คือค่าคงที่ของแพลงค์ (Planck's constant)

จากสมการ (2.6.6) จะได้

$$2\int_{r_1}^{r_2} \left[2m\left\{ E_{nl} - V(r) \right\} - \frac{\hbar^2 (l+\tfrac{1}{2})^2}{r^2} \right]^{\frac{1}{2}} dr = (n-l-\tfrac{1}{2})h \qquad (3.2)$$

$V(r)$ คือพลังงานศักย์ของอิเลคตรอนที่เราจะหา

E_{nl} คือพลังงานที่จำเป็นใช้ดึงเอาอิเลคตรอนออกจากสนาม ค่า E นี้ได้จากการทดลอง

m คือมวลของอิเลคตรอน

r คือระยะห่างเมื่อคิดนิวเคลียสเป็นจุดศูนย์กลาง

เขียนสมการ (3.2) เสียใหม่โดยให้

$$E = -\frac{e^2\epsilon}{2a_o} \qquad V(\rho) = -\frac{e^2}{a_o}\frac{Q(\rho)}{\rho^2} \qquad \text{และ } \rho = \frac{r}{a_o}$$

เมื่อ ϵ คือพลังงานของอิเลคตรอนมีหน่วยเป็นริกเบอร์กส (Rydberges) ; 1 ริกเบอร์ก มีค่าเท่ากับ 13.6 อิเลคตรอนโวลต์ (ev)

e คือประจุของอิเลคตรอน

a_o คือรัศมีของอะตอมไฮโดรเจน ; $a_o = \frac{h^2}{4\pi^2 me^2}$

จากสมการ (3.2) จะได้

$$2\int_{\rho_1}^{\rho_2}\left[\frac{2me^2a_o}{\rho^2}\left\{Q(\rho) - \tfrac{1}{2}\epsilon_{nl}\rho^2 - \tfrac{1}{2}(1+\tfrac{1}{2})^2\right\}\right]^{\frac{1}{2}} d\rho = (n-1-\tfrac{1}{2})h$$

$$n-1-\tfrac{1}{2} = \frac{\sqrt{2}}{\pi}\int_{\rho_1}^{\rho_2}\left[Q(\rho) - \tfrac{1}{2}\epsilon_{nl}\rho^2 - \tfrac{1}{2}(1+\tfrac{1}{2})^2\right]^{\frac{1}{2}} \frac{d\rho}{\rho}$$

หรือ
$$n-1-\tfrac{1}{2} = \frac{\sqrt{2}}{\pi}\int_{\rho_1}^{\rho_2}\sqrt{Q(\rho) - P_{nl}(\rho)} \quad \frac{d\rho}{\rho} \tag{3.3}$$

เมื่อ $P_{nl}(\rho) = \tfrac{1}{2}\epsilon_{nl}\rho^2 + \tfrac{1}{2}(1+\tfrac{1}{2})^2$ ผลต่างของ $Q - P_{nl}$ อยู่ในรากกำลังสองซึ่งเป็นค่าบวกทั้งสองค่า สมการ (3.3)จะมีความหมายต่อเมื่อผลต่างนี้เป็นค่าบวก เส้นโค้ง $Q(\rho)$ ต้องตัดเส้นโค้ง $P_{nl}(\rho)$ 2 ครั้งและจุดตัดจะเป็นลิมิตของอินทิกราล

งานขั้นแรกที่จะทำคือหาฟังก์ชั่น $Q(\rho)$ โดยการตั้งข้อสังเกตดังนี้ เนื่องจากว่า เราสมมติให้อะตอมแอลคาไล มีรูปร่างเหมือนกับอะตอมไฮโดรเจนดังนั้น

ก) ที่ระยะไกลจากนิวเคลียสมาก นั่นคือค่า มากสนามจะเป็นแบบคูลอมบ์ซึ่งมีพลังงานศักย์คือ

$$V = -\frac{e^2}{r} = -\frac{e^2}{a_o\rho} \qquad \text{หรือ} \quad Q(\rho) = \rho$$

ข) ภายในอะตอมระยะที่ใกล้ๆกับนิวเคลียส สนามก็เป็นแบบคูลอมบ์เหมือนกันแต่ว่าประจุของนิวเคลียสเป็น $+Ze$ โดยที่ Z คือจำนวนประจุนิวคลีไอ (charge nuclei) ดังนั้น

$$V(\rho) = -\frac{Ze^2}{a_o\rho} \qquad Q(\rho) = Z\rho$$

เราจะได้ส่วนปลายทั้งสองข้าง ส่วนช่วงตรงกลางจะเป็นอย่างไรเราอาจหาได้จากสมการ (3.3) โดยสมมติ $Q(\rho)$ ให้อยู่ในรูปพาราโบลารคือ

$$Q(\rho) = \alpha\rho^2 + \beta\rho + \gamma \tag{3.4}$$

ด้วยการเลือกค่าสัมประสิทธิ์ 2 ตัวที่ทำให้ค่า Q ของช่วงที่ต่างกันต่อกันอย่างสนิท (ค่า Q และอนุพันธ์ของ Q ที่จุดต่อเนื่อง ρ_i ของสองช่วงที่ต่างกันจะมีค่าเท่ากัน)

$$\left.\begin{aligned} Q_j(\rho) &= Q_{j+1}(\rho) \\ \frac{dQ_j}{d\rho}(\rho) &= \frac{dQ_{j+1}}{d\rho}(\rho) \end{aligned}\right\} \quad \begin{aligned} \rho &= \rho_i \\ j &= 0,1,2\ \ldots\ldots \end{aligned} \tag{3.5}$$

และสัมประสิทธิ์ตัวที่สามต้องสอดคล้องกับสมการ (3.3) ในที่นี้เรามีตัวพารามิเตอร์ (parameter) สามตัวและมีสามสมการ ดังนั้นเราหาค่าสัมประสิทธิ์ออกมาได้

ตัวอย่างเช่น เรามาดูกรณีของไฮโดรเจน $Z = 1$ จากสมการ (3.3) และ (3.4) จะได้

$$n-1-\tfrac{1}{2} = \frac{\sqrt{2}}{\pi}\int_{\rho_1}^{\rho_2}\left[(\alpha-\tfrac{1}{2})\rho^2 + \beta\rho + \gamma - \tfrac{1}{2}(1+\tfrac{1}{2})^2\right]^{\frac{1}{2}} \frac{d\rho}{\rho} \tag{3.6}$$

หรือ

$$n-1-\tfrac{1}{2} = \frac{\sqrt{2}}{\pi}\int_{\rho_1}^{\rho_2}\sqrt{X(\rho)}\ \frac{d\rho}{\rho} \tag{3.7a}$$

โดยที่ $X(\rho) = A\rho^2 + B\rho + C$

เมื่อ $A = \alpha - \tfrac{1}{2}\epsilon \quad B = \beta \quad C = \gamma - \tfrac{1}{2}(1+\tfrac{1}{2})^2$ (3.7b)

จากตารางอินทิกราล[1] ในกรณีของ $A < 0$, $C < 0$

$$\int X(\rho)\frac{d\rho}{\rho} = \sqrt{X(\rho)} - \frac{B}{2\sqrt{-A}}\sin^{-1}\left(\frac{2A\rho + B}{\sqrt{B^2-4AC}}\right) - \sqrt{-C}\sin^{-1}\left(\frac{B+2C}{\rho\sqrt{B^2-4AC}}\right) \tag{3.8}$$

[1] I.S. Gradshteyn, and I.M. Ryzhik, "Table of Integrals, Series and Products", Academic Press, (1965).

แทนค่าลิมิตบนและล่างซึ่งเป็นจุดตัดของ $Q(\rho)$ และ $P_{nl}(\rho)$ ด้วย

$$\rho_1 , \rho_2 = \frac{-B \pm \sqrt{B^2-4AC}}{2A}$$

ในสมการ (3.8) จะได้

$$\sqrt{\chi(\rho)}\Big|_{\rho_1}^{\rho_2} = 0$$

$$\sin^{-1}\left(\frac{2A\rho + B}{\sqrt{B^2-4AC}}\right)\Bigg|_{\rho_1}^{\rho_2} = \sin^{-1}\left(\frac{-B-\sqrt{B^2-4AC} + B}{\sqrt{B^2-4AC}}\right) - \sin^{-1}\left(\frac{-B+\sqrt{B^2-4AC} - B}{\sqrt{B^2-4AC}}\right)$$

$$= \sin^{-1}(-1) - \sin^{-1}(1)$$

$$= -\pi$$

$$\sin^{-1}\left(\frac{B + 2C}{\rho\sqrt{B^2-4AC}}\right)\Bigg|_{\rho_1}^{\rho_2} = \sin^{-1}\left(\frac{\frac{B(-B-\sqrt{B^2-4AC})+ 2C}{2A}}{\frac{(-B-\sqrt{B^2-4AC})\sqrt{B^2-4AC}}{2A}}\right) - \sin^{-1}\left(\frac{\frac{B(-B+\sqrt{B^2-4AC}) + 2C}{2A}}{\frac{(-B+\sqrt{B^2-4AC})\sqrt{B^2-4AC}}{2A}}\right)$$

$$= \sin^{-1}(1) - \sin^{-1}(-1) = \pi$$

จากสมการ (3.3) จะได้

$$n-1-\tfrac{1}{2} = \frac{\sqrt{2}}{\pi}\left[\frac{\beta}{2\sqrt{\epsilon/2-\alpha}} - \sqrt{\tfrac{1}{2}(1+\tfrac{1}{2})^2 - \gamma}\right]\pi$$

$$n-1-\tfrac{1}{2} = \frac{\beta}{\sqrt{\epsilon - 2\alpha}} - \sqrt{(1+\tfrac{1}{2})^2 - 2\gamma} \qquad (3.9)$$

ในที่นี้สำหรับอะตอมไฮโดเจน $\epsilon = 1/n^2$ ในหน่วยริดเบอร์ก์ส ดังนั้นสมการ (3.9) จะเท่ากันทั้งสองข้างทุกค่า nl ต่อเมื่อ $\beta = 1$, $\alpha = 0$, $\gamma = 0$
นั่นคือสำหรับไฮโดเจน $Q(\rho) = \rho$ หรือ $V(r) = -\frac{e^2}{r}$

ส่วนกรณีของ Na มี Z = 11 เมื่อเราสมมติให้ $Q_o(\rho) = \rho$ ในสมการ (3.3) และ $P_{nl}(\rho)$ คิดเทอม $l = 3$ $n = 4,5,6$ ส่วนค่า ϵ_{nl} ใช้ค่าตามซูกิอุระในตาราง 1 ทำแบบเดียวกับกรณีของไฮโดเจนได้ค่าใกล้เคียงกันมากทั้งข้างซ้ายและข้างขวาของสมการ (3.9) ดังนี้ สถานะ 4f $n = 4$ $l = 3$ $\epsilon = 0.0625$ จากสมการ (3.9) จะได้

$$0.50 = \frac{1}{\sqrt{0.0625}} - 3.50$$

$$0.50 = 0.50$$

สถานะ 5f $n = 5$ $l = 3$ $\epsilon = 0.04$ จากสมการ (3.9) จะได้

$$1.50 = \frac{1}{\sqrt{0.04}} - 3.50$$

$$1.50 = 1.50$$

6f $n = 6$ $l = 3$ $\epsilon = 0.0277$ จากสมการ (3.9)

$$2.50 = \frac{1}{\sqrt{0.0277}} - 3.50$$

$$2.50 = 2.5084$$

จะเห็นได้ว่า $Q(\rho) = \rho$ สำหรับ $l = 3$ ถูกต้องแน่นอนมาก หาจุดต่ำสุดของช่วงนี้จาก

$$\tfrac{1}{2}\epsilon\rho^2 - \rho + \tfrac{1}{2}(3.5)^2 = 0$$

$$\rho_{\text{ต่ำสุด}} = \frac{1 - \sqrt{1 - 4(\frac{1}{2}\epsilon)(6.125)}}{\epsilon} = \frac{1 - \sqrt{1 - 12.25\epsilon_{nl}}}{\epsilon_{nl}}$$

สถานะ	พลังงาน ϵ_{nl}	ระยะต่ำสุด
4f	0.0625	8.25
5f	0.0400	7.14
6f	0.0277	6.78

ได้จุดต่ำสุดของ $l = 3$ เป็น $\rho_{\text{ต่ำสุด}} = 6.75$

ช่วงต่อไปเราทำสำหรับ $l = 2$ โดยใช้ $Q(\rho) = \rho$ อีกปรากฏว่าค่าที่ได้ไม่ดีจึงต้องสมมติ $Q(\rho)$ เสียใหม่เป็น $Q_1(\rho) = \alpha_1\rho^2 + \beta_1\rho + \gamma_1$ และใช้ $\rho_i = 6.7$ เป็นจุดต่อเนื่องระหว่าง Q_o และ Q_1 จากเงื่อนไขขอบเขต (3.5) จะได้

$$\rho = \alpha_1\rho^2 + \beta_1\rho + \gamma_1$$

$$1 = 2\alpha_1\rho + \beta_1$$

ที่ $\rho_i = 6.7$ จะได้

$$\beta_1 = 1 - 13.4\alpha_1$$

$$\gamma_1 = 44.89\alpha_1 \qquad (3.10)$$

จากสมการ (3.9) และ (3.10) จะได้

$$n-l-\tfrac{1}{2} = \frac{1 - 13.4\alpha_1}{\sqrt{\epsilon_{nl} - 2\alpha_1}} - \sqrt{(l+\tfrac{1}{2})^2 - (2)44.89\alpha_1}$$

$$n-2.5 = \frac{1 - 13.4\alpha_1}{\sqrt{\epsilon_{nl} - 2\alpha_1}} - \sqrt{6.25 - 89.78\alpha_1} \qquad (3.11)$$

คิดเทอม 3d $\epsilon = 0.112$ จากสมการ (3.11) ได้ $\alpha_1 = 0.0025$

ทำนองเดียวกัน 4d $\epsilon = 0.0629$ $\alpha_1 = 0.00045$

5d $\epsilon = 0.0402$ $\alpha_1 = 0.00017$

6d $\epsilon = 0.0279$ $\alpha_1 = 0.00009$

โดยเลือกค่า $\alpha_1 = 0.0005$ สำหรับ $l = 2$ ดังนั้นจากสมการ (3.10)

$$\beta_1 = 0.9933$$

$$\gamma_1 = 0.0222$$

หาจุดต่ำสุดของ $l = 2$ จาก

$$(\tfrac{1}{2}\epsilon_{nl} - 0.0005)\rho^2 - 0.9933\rho + 3.125 - 0.0222 = 0$$

$$\rho'_{\text{ต่ำสุด}} = \frac{0.9933 - \sqrt{(0.9933)^2 - 4(\epsilon/2 - 0.0005)(3.1028)}}{2(\epsilon/2 - 0.0005)}$$

สถานะ	พลังงาน ϵ_{nl}	ระยะต่ำสุด
3d	0.112	4.03
4d	0.0629	3.51
5d	0.0402	3.34
6d	0.0279	3.27

เราเลือก $\rho'_{\text{ต่ำสุด}} = 3.3$ สำหรับ $l = 2$

ได้ $Q_1(\rho) = 0.0005\rho^2 + 0.9933\rho + 0.0222$ ในช่วง $3.3 < \rho < 6.7$
คำนวณต่อไปโดยใช้ $l = 0$ และ $l = 1$ หาช่วงต่างๆอีกดังนี้ สำหรับ $l = 0$ นั้นให้ทำจากข้างในโดยคิดที่ใกล้ๆนิวเคลียสเป็น $Q_6(\rho) = 11\rho$ ต่อจากช่วงนี้จะเป็นฟังก์ชั่น Q สำหรับ $l = 0$ ได้ และเราให้ $\rho'_{\text{ต่ำสุด}}$ ของ $l = 0$ เป็นจุดต่อเนื่องระหว่าง Q_6 และ Q_5 ดังนั้น

$$11\rho = \alpha_5\rho^2 + \beta_5\rho + \gamma_5 \qquad (3.12)$$

โดยการเอาเทอม $\frac{1}{2}\epsilon\rho^2 + \frac{1}{2}(1+\frac{1}{2})^2$ บวกเข้าและลบออกทางขวามือของสมการ (3.12)

$$11\rho = (\alpha_5 - \tfrac{1}{2}\epsilon)\rho^2 + \beta_5\rho + \gamma_5 - \tfrac{1}{2}(1+\tfrac{1}{2})^2 + \tfrac{1}{2}\epsilon\rho^2 + \tfrac{1}{2}(1+\tfrac{1}{2})^2$$

ที่จุด $\rho'_{\text{ต่ำสุด}}$ สำหรับ $l = 0$ จากสมการ (3.6) จะได้

$$(\alpha_5 - \tfrac{1}{2}\epsilon)\rho'^2_{\text{ต่ำสุด}} + \beta_5\rho'_{\text{ต่ำสุด}} + \gamma_5 - \tfrac{1}{2}(1+\tfrac{1}{2})^2 = 0 \qquad (3.13)$$

จะได้

$$11\rho'_{\text{ต่ำสุด}} = \frac{1}{2}\epsilon\rho'^2_{\text{ต่ำสุด}} + \frac{1}{2}(1+\tfrac{1}{2})^2$$

$$\tfrac{1}{2}\epsilon\rho'^2_{\text{ต่ำสุด}} - 11\rho'_{\text{ต่ำสุด}} + \tfrac{1}{2}(1+\tfrac{1}{2})^2 = 0$$

$$\rho'_{\text{ต่ำสุด}} = \frac{11 - \sqrt{(11)^2 - \epsilon_{nl}\,(1+\frac{1}{2})^2}}{\epsilon_{nl}}$$

สถานะ	พลังงาน ϵ_{nl}	ระยะต่ำสุด
1s	78.8	0.0119
2s	4.33	0.0114
3s	0.378	0.0114
4s	0.143	0.0114
5s	0.0752	0.0114
6s	0.0463	0.0114

เลือก $\rho = 0.01$ เป็นจุดต่อเนื่องและเป็นจุดต่ำสุดสำหรับ $l = 0$
เราจะได้ $Q_6(\rho) = 11\rho$ ในช่วง $0.00 < \rho < 0.01$

ที่จุดต่อเนื่อง ระหว่าง Q_6 และ Q_5 จากสมการ (3.5) เขียนได้เป็น

$$11\rho = \alpha_5\rho^2 + \beta_5\rho + \gamma_5$$

และ $$11 = 2\alpha_5\rho + \beta_5$$

ที่ $\rho_i = 0.01$ $\beta_5 = 11 - 0.02\alpha_5$

$$\gamma_5 = (0.01)^2\alpha_5 \qquad (3.14)$$

แทนค่าสมการ (3.14) ในสมการ (3.9) เมื่อ $l = 0$ จะได้

$$n-\tfrac{1}{2} = \frac{11 - 0.02\alpha_5}{\sqrt{\epsilon_{nl} - 2\alpha_5}} - \sqrt{0.25 - 2(0.01)^2\alpha_5} \qquad (3.15)$$

สำหรับสถานะ 1s $\epsilon = 78.8$ ดังนั้นสมการ (3.15) เป็น

$$0.50 = \frac{11 - 0.02\alpha_5}{\sqrt{78.8 - 2\alpha_5}} - \sqrt{0.25 - 2(0.01)^2\alpha_5}$$

ได้ $\alpha_5 = -26.4$

และจากสมการ (3.14) ได้ $\beta_5 = 11.53$

$$\gamma_5 = -0.00264$$

ทำนองเดียวกัน

สถานะ	ϵ	α_5	β_5	γ_5
2s	4.33	- 13.768	11.2736	- 0.00137
3s	0.378	- 6.6915	11.1338	- 0.00067
4s	0.143	- 3.76	11.0752	- 0.00038
5s	0.0752	- 2.4031	11.0481	- 0.00024

หาจุด $\rho_{\text{สูงสุด}}$ ของ 1s , 2s , 3s , 4s , 5s จาก

$$(\alpha_5 - \tfrac{1}{2}\epsilon)\rho^2 + \beta_5\rho + \gamma_5 - 0.125 = 0$$

$$\rho_{\text{สูงสุด}} = \frac{-\beta_5 - \sqrt{\beta_5^2 - 4(\alpha_5 - \tfrac{1}{2}\epsilon)(\gamma_5 - 0.125)}}{2(\alpha_5 - \tfrac{1}{2}\epsilon)}$$

จะได้ดังนี้

สถานะ	พลังงาน ϵ_{nl}	ระยะสูงสุด
1s	78.8	0.16
2s	4.33	0.70
3s	0.378	1.61
4s	0.143	2.88
5s	0.0752	4.51

จะเห็นได้ว่าแต่ละสถานะของ l = 0 มีจุดหัวเลี้ยวที่ระยะสูงสุดไม่เท่ากัน ดังนั้นเราต้องการให้มันต่ออย่างสนิทกับแต่ละสถานะของ l = 1 ที่จุดใดจุดหนึ่งซึ่งเป็นจุดเดียวกัน โดยเลือกให้สถานะ 1s 2s 3s 4s และ 5s ต่อกับ 2p 3p 4p 5p และ 6p ตามลำดับดังนี้

จากเงื่อนไขขอบเขตที่จุดต่อเนื่องระหว่าง 1s และ 2p ให้ฟังก์ชันสำหรับ l =1 เป็น $Q_4(\rho)$

$$\alpha_5\rho^2 + \beta_5\rho + \gamma_5 = \alpha_4\rho^2 + \beta_4\rho + \gamma_4 \qquad (3.16)$$

และให้จุดต่ำสุดของ l = 1 อยู่ที่จุดต่อเนื่องนี้ จากสมการ (3.16)

$$\alpha_5\rho^2 + \beta_5\rho + \gamma_5 = (\alpha_4 - \tfrac{1}{2}\epsilon)\rho^2 + \beta_4\rho + \gamma_4 - \tfrac{1}{2}(1+\tfrac{1}{2})^2 + \tfrac{1}{2}\epsilon\rho^2 + \tfrac{1}{2}(1+\tfrac{1}{2})^2$$

ที่จุดต่ำสุดสำหรับ l =1 จากสมการ (3.6)จะได้

$$\alpha_5\rho^2_{\text{ต่ำสุด}} + \beta_5\rho_{\text{ต่ำสุด}} + \gamma_5 = \tfrac{1}{2}\epsilon\rho^2_{\text{ต่ำสุด}} + \tfrac{1}{2}(1+\tfrac{1}{2})^2$$

หรือ

$$(\alpha_5 - \tfrac{1}{2}\epsilon)^2\rho_{\text{ต่ำสุด}} + \beta_5\rho_{\text{ต่ำสุด}} + \gamma_5 - \tfrac{1}{2}(1+\tfrac{1}{2})^2 = 0$$

$$\rho_{\text{ต่ำสุด}} = \frac{-\beta_5 + \sqrt{\beta_5^2 - 4(\alpha_5 - \tfrac{1}{2}\epsilon)\left[\gamma_5 - \tfrac{1}{2}(1+\tfrac{1}{2})^2\right]}}{2(\alpha_5 - \tfrac{1}{2}\epsilon)}$$

$$2p \quad \epsilon = 2{,}08 \qquad = \frac{-11.53 + \sqrt{(11{,}53)^2 - 4(-27.44)(-1.12764)}}{2(-27.44)}$$

$$= 0.1549$$

ดังนั้นจึงเลือกจุดต่อเนื่อง ρ_i = 0.15 สำหรับ $Q_5(\rho)$ และ $Q_4(\rho)$ ทุกๆสถานะของ l = 0 และ l = 1 จากสมการ (3.5) เมื่อ ρ_i = 0.15 เมื่อ 1s ต่อกับ 2p จะได้

$$1.13286 = 0.0225\alpha_4 + 0.15\beta_4 + \gamma_4$$
$$3.61 = 0.30\alpha_4 + \beta_4$$

$$\beta_4 = 3.61 - 0.3\alpha_4$$
$$\gamma_4 = 0.59136 + 0.0225\alpha_4 \qquad (3.17)$$

แทนค่าในสมการ (3.13) ลงในสมการ (3.9) จะได้

$$n-1-\tfrac{1}{2} = \frac{3.61 - 0.3\alpha_4}{\sqrt{\epsilon - 2\alpha_4}} - \sqrt{(1+\tfrac{1}{2})^2 - 1.18272 - 0.045\alpha_4}$$

สำหรับ 2p $\epsilon = 2.08$ $n = 2$, $l = 1$ จะได้

$$0.50 = \frac{3.61 - 0.3\alpha_4}{\sqrt{2.08 - 2\alpha_4}} - \sqrt{1.06728 - 0.045\alpha_4}$$

ได้ $\alpha_4 = -2.9$

จากสมการ (3.17) ได้ $\beta_4 = 4.48$

$$\gamma_4 = 0.5261 \qquad (3.18)$$

หาจุดสูงสุดของ 2p จาก

$$3.94\rho^2 - 4.48\rho + 0.5989 = 0$$

$$\rho_{\text{สูงสุด}} = 0.98$$

คำนวณต่อไปสำหรับ 3p เลือกจุดต่อเนื่องระหว่าง 2s และ 3p ที่ $\rho_i = 0.15$ เช่นเดียวกัน จากสมการ (3.5) จะได้

$$\alpha_5\rho^2 + \beta_5\rho + \gamma_5 = \alpha_4\rho^2 + \beta_4\rho + \gamma_4$$

และ

$$2\alpha_5\rho + \beta_5 = 2\alpha_4\rho + \beta_4 \qquad (3.19)$$

$\rho = \rho_i = 0.15$

$$\beta_4 = 7.1702 - 0.3\alpha_4$$
$$\gamma_4 = 0.3064 + 0.0225\alpha_4 \qquad (3.20)$$

จากสมการ (3.9) สำหรับ 3p $\epsilon = 0.223$ จะได้

$$1.5 = \frac{7.1702 - 0.3\alpha_4}{\sqrt{0.223 - 2\alpha_4}} - \sqrt{1.6372 - 0.045\alpha_4}$$

ได้ $\alpha_4 = -4.26$ และจากสมการ (3.20) $\beta_4 = 8.4482$ $\gamma_4 = 0.21055$ (3.21)

หาจุดสูงสุดของ 3p จาก

$$4.3715\rho^2 - 8.4482\rho + 0.91445 = 0$$

$$\rho_{สูงสุด} = 1.82$$

คำนวณสำหรับ 4p ต่อกับ 3s ที่ $\rho_i = 0.15$ จากสมการ (3.19) จะได้

$$\beta_4 = 9.12635 - 0.30\alpha_4$$

$$\gamma_4 = 0.14989 + 0.0225\alpha_4 \qquad (3.22)$$

จากสมการ (3.9) และ (3.22) สำหรับ 4p $\epsilon = 0.101$

$$2.5 = \frac{9.12635 - 0.3\alpha_4}{\sqrt{0.101 - 2\alpha_4}} - \sqrt{1.95022 - 0.045\alpha_4}$$

ได้ $\alpha_4 = -3.21$ และจากสมการ (3.22) $\beta_4 = 10.089$, $\gamma_4 = 0.07766$ (3.23)

หาจุดสูงสุดของ 4p จาก $3.2605\rho^2 - 10.089\rho - 1.04734 = 0$

$$\rho_{สูงสุด} = 2.98$$

การต่อเนื่องระหว่าง 4s และ 5p ที่จุด $\rho_i = 0.15$ จากสมการ (3.15) จะได้

$$\beta_4 = 9.9472 - 0.30\alpha_4$$

$$\gamma_4 = 0.08422 - 0.0225\alpha_4 \qquad (3.24)$$

สำหรับ 5p $\epsilon = 0.0584$ สมการ (3.9) จะเป็น

$$3.5 = \frac{9.9472 - 0.3\alpha_4}{\sqrt{0.0584 - 2\alpha_4}} - \sqrt{2.08156 - 0.045\alpha_4}$$

ได้ $\alpha_4 = -2.24$ และจากสมการ (3.24) $\beta_4 = 10.6192$, $\gamma_4 = 0.03382$ (3.25)

ดังนั้นสำหรับ 5p $2.2692\rho^2 - 10.6192\rho + 1.09118 = 0$

จุดสูงสุดเป็น $\rho_{สูงสุด} = 4.57$

สำหรับ 5s และ 6p $\beta_4 = 10.3272 - 0.30\alpha_4$

$$\gamma_4 = 0.05383 + 0.0225\alpha_4 \qquad (3.26)$$

จากสมการ (3.9) และ (3.26) เมื่อ $\epsilon = 0.0378$ สำหรับ 6p จะได้

$$4.5 = \frac{10.3272 - 0.3\alpha_4}{\sqrt{0.0378 - 2\alpha_4}} - \sqrt{2.14234 - 0.045\alpha_4}$$

ได้ $\alpha_4 = -1.61$, $\beta_4 = 10.81$, $\gamma_4 = 0.0176$ (3.27)

หาจุดหัวเลี้ยวสูงสุดของ 6p จาก

$$1.6289\rho^2 - 10.81\rho + 1.1074 = 0$$

$$\rho_{\text{สูงสุด}} = 6.53$$

จะเห็นได้ว่าในช่วง $\rho = 0.01$ ถึง $\rho = 0.15$ ฟังก์ชัน Q เป็นของ 1s ทั้งหมดจะได้

$$Q_5(\rho) = -26.4\rho^2 + 11.53\rho - 0.00264 \qquad 0.01<\rho<0.15$$

ส่วนช่วง $\rho = 0.15$ ถึง $\rho = 1.0$ เราจะใช้ค่าเฉลี่ยของ α_4 ที่หาได้จากสถานะ 2p 3p 4p 5p และ 6p ได้ค่าเฉลี่ย $\alpha_4 = -2.84$ และใช้จุดต่อเนื่อง $\rho_i = 0.15$ ต่อกับ $Q_5(\rho)$ จากสมการ (3.19)

$$-26.4(0.15)^2 + 11.53(0.15) - 0.00264 = -2.84(0.15)^2 + 0.15\beta_4 + \gamma_4$$

$$1.19676 = 0.15\beta_4 + \gamma_4$$

และ $11.35 - 26.4(0.3) = -2.84(0.3) + \beta_4$

$$\beta_4 = 4.46$$

$$\gamma_4 = 0.5275$$

ดังนั้นจะได้ $Q_4(\rho) = -2.84\rho^2 + 4.46\rho + 0.5275 \qquad 0.15<\rho<1.0$

สำหรับช่วง $\rho = 1$ ถึง $\rho = 3.3$ เราสามารถหาได้โดยอาศัยจากช่วง $Q_4(\rho)$ และ $Q_1(\rho)$ และเงื่อนไขขอบเขต (3.5) และแบ่งช่วงนี้ออกเป็นสองช่วงที่ $\rho = 1.6$ ด้วย ที่จุดต่อเนื่องระหว่าง Q_4 และ Q_3 ที่ $\rho_i = 1$ จากสมการ (3.5) จะได้

$$2.15 = \alpha_3 + \beta_3 + \gamma_3$$

และ $$-1.22 = 2\alpha_3 + \beta_3$$

$$\beta_3 = -1.22 - 2\alpha_3$$

$$\gamma_3 = 3.3675 + \alpha_3 \qquad (3.28)$$

ทำนองเดียวกันที่จุดต่อเนื่องระหว่าง Q_1 และ Q_2 ที่ $\rho_i = 3.3$

$$3.3055 = 10.89\alpha_2 + 3.3\beta_2 + \gamma_2$$

และ $$0.9966 = 6.6\alpha_2 + \beta_2$$

$$\beta_2 = 0.9966 - 6.6\alpha_2$$

$$\gamma_2 = 0.0168 + 10.89\alpha_2 \qquad (3.29)$$

ที่จุดต่อเนื่องระหว่าง Q_2 และ Q_3 $\rho_i = 1.6$ จะได้

$$2.56\alpha_2 + 1.6\beta_2 + \gamma_2 = 2.56\alpha_3 + 1.6\beta_3 + \gamma_3 \qquad (3.30ก)$$

และ $$3.2\alpha_2 + \beta_2 = 3.2\alpha_3 + \beta_3 \qquad (3.30ข)$$

แทนค่าสมการ (3.28) และ (3.29) ในสมการ (3.30)

จากสมการ (3.30ก)

$$2.89\alpha_2 + 1.612 = 0.36\alpha_3 + 1.415$$

$$\alpha_2 = 0.1246\alpha_3 - 0.0682 \qquad (3.31)$$

จากสมการ (3.30ข) $$0.9966 - 3.4\alpha_2 = 1.2\alpha_3 - 1.22$$

$$\alpha_2 = 0.6519 - 0.353\alpha_3 \qquad (3.32)$$

สมการ (3.31) เท่ากับสมการ (3.32) ดังนั้น

$$0.1246\alpha_3 - 0.0682 = 0.6519 - 0.353\alpha_3$$

$$0.4776\alpha_3 = 0.7201$$

$$\alpha_3 = 1.508$$

แทนค่า α_3 ในสมการ (3.31) $\alpha_2 = 0.1196$

ดังนั้นจากสมการ (3.28) และ (3.29) เราจะได้

$$\beta_3 = -4.236 \quad , \quad \gamma_3 = 4.876$$

$$\beta_2 = 0.2072 \quad , \quad \gamma_2 = 1.319$$

$$Q_3(\rho) = 1.508\,\rho^2 - 4.236\rho + 4.876$$

$$Q_2(\rho) = 0.1196\,\rho^2 + 0.2072\rho + 1.319$$

ในที่สุดเราได้ $Q(\rho)$ อยู่ในช่วงต่างๆรวมทั้งส่วนปลายทั้งสองด้วย 7 ฟังก์ชันสำหรับ ρ อยู่ระหว่าง 0 และ ∞ ดังนี้

ตารางที่ 1

$\rho = 0.00$	ถึง $\rho = 0.01$	$Q(\rho)$ =	11ρ
0.01	0.15	=	$-26.4\,\rho^2 + 11.53\,\rho - 0.00264$
0.15	1.00	=	$-2.84\,\rho^2 + 4.46\,\rho + 0.5275$
1.00	1.60	=	$1.508\,\rho^2 - 4.236\,\rho + 4.876$
1.60	3.30	=	$0.1196\,\rho^2 + 0.2082\,\rho + 1.319$
3.30	6.70	=	$0.0005\,\rho^2 + 0.9933\,\rho + 0.0222$
6.70	∞	=	ρ

เนื่องจากโปรคอฟยิวใช้ค่า ϵ_{nl} ของซูกิอุระซึ่งเป็นข้อมูลเก่าและค่าไม่ค่อยถูกต้องละเอียดดีนัก เราจึงได้ทำการคำนวณใหม่โดยใช้ค่า ϵ_{nl} ของสเลเตอร์ (Slater) ตามตารางที่ 2 สำหรับอะตอมโซเดียม

ตารางที่ 2

สถานะ	ϵ_{nl} (ซูกิอุระ)	ϵ_{nl} (สเลเตอร์)
1s	78.8	79.4
2s	4.33	5.2
2p	2.08	2.8
3s	0.378	0.377726
3p	0.223	0.223102
3d	0.112	0.111877
4s	0.143	0.143162
4p	0.101	0.101873
4d	0.0629	0.062887
4f	0.0625	0.062524
5s	0.0752	0.075172
5p	0.0584	0.058393
5d	0.0402	0.040214
5f	0.0400	0.040024
6s	0.0463	0.046266
6p	0.0378	0.037840
6d	0.0279	0.027907
6f	0.0277	0.027792

คำนวณตามวิธีของโปรคอฟยิวดังกล่าวข้างต้นทุกประการได้ผลสุดท้ายดังนี้

ตารางที่ 3

$\rho = 0.00$	ถึง	$\rho = 0.01$	$Q(\rho)$	$= 11\rho$
0.01		0.15		$= -25.98\rho^2 + 11.25\rho - 0.0026$
0.15		1.00		$= -2.835\rho^2 + 4.576\rho + 0.5182$
1.00		1.60		$= 1.0859\rho^2 - 3.2658\rho + 4.4391$
1.60		3.30		$= 0.1173\rho^2 + 0.221\rho + 1.3012$
3.30		6.70		$= 0.0007\rho^2 + 0.9906\rho + 0.0314$
6.70		∞		$= \rho$

จะเห็นได้ว่าฟังก์ชัน Q ที่คำนวณได้ใหม่และฟังก์ชัน Q ของโปรคอฟยิวมีค่าใกล้เคียงกันมาก ตามรูปที่ 3