Кулонівський інтеграл для $1s$-стану

1. Суть задачі

Розглянемо двоелектронну систему в полі ядра. Загальний гамільтоніан у атомних одиницях має вигляд:

$$\hat{H} = \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \frac{1}{r_{12}}, \qquad \hat{h}(i) = -\tfrac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i}, \tag{1}$$

де $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ — відстань між електронами. Останній доданок $\frac{1}{r_{12}}$ відповідає за кулонівське взаємодіювання електрон–електрон.

У наближенні незалежних орбіталей просторову хвильову функцію записують як добуток

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_a(\mathbf{r}_1)\, \psi_b(\mathbf{r}_2). \tag{2}$$

Тоді математичне сподівання кулонівського оператора має вигляд

$$\langle \Phi | \tfrac{1}{r_{12}} | \Phi \rangle = \iint \psi_a^*(\mathbf{r}_1) \psi_b^*(\mathbf{r}_2)\, \frac{1}{r_{12}}\, \psi_a(\mathbf{r}_1) \psi_b(\mathbf{r}_2)\, dV_1\, dV_2. \tag{3}$$

Цей вираз називається *прямим кулонівським інтегралом* і позначається J_{ab}:

$$J_{ab} = \iint \frac{|\psi_a(\mathbf{r}_1)|^2\, |\psi_b(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}}\, dV_1\, dV_2. \tag{4}$$

У випадку, коли обидва електрони перебувають в одній і тій самій орбіталі $1s$, тобто $\psi_a = \psi_b = \Psi_{100}$, отримуємо формулу

$$J = \iint \frac{|\Psi_{100}(\mathbf{r}_1)|^2\, |\Psi_{100}(\mathbf{r}_2)|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}\, dV_1\, dV_2, \tag{5}$$

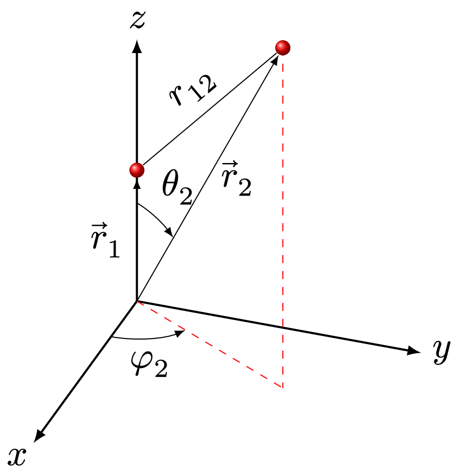
що й є предметом подальшого розгляду.

2. Хвильова функція $1s$

У атомних одиницях (тобто $a_0 = 1$) для ядра із зарядом Z маємо

$$\Psi_{100}(\mathbf{r}) = \sqrt{\tfrac{Z^3}{\pi}}\, e^{-Zr}, \qquad |\Psi_{100}(\mathbf{r})|^2 = \tfrac{Z^3}{\pi} e^{-2Zr}.$$

3. Геометрія інтеграла



Щоб спростити інтеграл, беремо вісь z вздовж вектора $\mathbf{r}_1$. Знаменник має вигляд

$$|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| = \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos\theta_2}.$$

$$J = \int dV_1\, |\Psi_{100}(\mathbf{r}_1)|^2 \int |\Psi_{100}(\mathbf{r}_2)|^2 \frac{r_2^2 \sin\theta_2\, dr_2\, d\theta_2\, d\varphi_2}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos\theta_2}}. \tag{6}$$

Тепер інтеграл «складається в купу»: спочатку інтегруємо по θ_2 (з використанням тотожності для похідної), потім по r_2, і нарешті по r_1.

4. Інтегрування по θ_2

Використаємо тотожність:

$$\frac{\sin\theta_2}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos\theta_2}} = \frac{1}{r_1 r_2} \frac{d}{d\theta_2} \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos\theta_2}.$$

Тоді

$$\int_0^\pi \frac{\sin\theta_2\, d\theta_2}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos\theta_2}} = \frac{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1 r_2} - \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2}}{r_1 r_2}.$$

Але

$$\sqrt{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1 r_2} = |r_1 + r_2| = r_1 + r_2 \quad \text{(бо завжди додатне)},$$

$$\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2} = |r_1 - r_2|.$$

Тому

$$\int_0^\pi \frac{\sin\theta_2\, d\theta_2}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos\theta_2}} = \frac{(r_1 + r_2) - |r_1 - r_2|}{r_1 r_2}.$$

Тепер розглянемо два можливих випадки:

- Якщо $r_1 > r_2$, тоді $|r_1 - r_2| = r_1 - r_2$, і

$$\frac{(r_1 + r_2) - (r_1 - r_2)}{r_1 r_2} = \frac{2r_2}{r_1 r_2} = \frac{2}{r_1}.$$

- Якщо $r_2 > r_1$, тоді $|r_1 - r_2| = r_2 - r_1$, і

$$\frac{(r_1 + r_2) - (r_2 - r_1)}{r_1 r_2} = \frac{2r_1}{r_1 r_2} = \frac{2}{r_2}.$$

Отже остаточно:

$$\int_0^\pi \frac{\sin\theta_2\, d\theta_2}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos\theta_2}} = \begin{cases} \frac{2}{r_1}, & r_1 > r_2, \\ \frac{2}{r_2}, & r_2 > r_1. \end{cases}$$

Таким чином після інтегрування по куту залишаються лише радіальні інтеграли.

5. Розбиття інтеграла

Отримаємо

$$\begin{aligned} J &= \int dV_1\, |\Psi_{100}(\mathbf{r}_1)|^2 \left(\int_0^{r_1} dr_2\, r_2^2 e^{-2Zr_2} \frac{2}{r_1} + \int_{r_1}^\infty dr_2\, r_2^2 e^{-2Zr_2} \frac{2}{r_2} \right) \\ &= \int dV_1\, |\Psi_{100}(\mathbf{r}_1)|^2 \left(\frac{\left(-Zr_1 + e^{2Zr_1} - 1\right) e^{-2Zr_1}}{r_1} \right). \end{aligned} \tag{7}$$

6. Остаточне інтегрування

Тепер виконуємо інтеграл по r_1:

$$J = \int_0^\infty r_1^2 \sin\theta_1 dr_1 d\theta_1 d\phi_1 \frac{Z^3 e^{-2Zr_1}}{\pi} \left(\frac{\left(-Zr_1 + e^{2Zr_1} - 1\right) e^{-2Zr_1}}{r_1} \right). \tag{8}$$

Інтегрування по кутум дає множник 4π, після чого залишковий інтеграл легко обчислити:

$$
\begin{aligned}
J &= 4\pi \int_0^\infty r_1^2 \frac{Z^3}{\pi} e^{-2Zr_1} \left(\frac{(-Zr_1 + e^{2Zr_1} - 1)e^{-2Zr_1}}{r_1} \right) dr_1 && (9) \\
&= 4Z^3 \int_0^\infty r_1^2 \frac{(-Zr_1 + e^{2Zr_1} - 1)e^{-4Zr_1}}{r_1} \, dr_1 && (10) \\
&= 4Z^3 \int_0^\infty (-Zr_1^2 + r_1 e^{2Zr_1} - r_1) e^{-4Zr_1} \, dr_1 && (11) \\
&= 4Z^3 \left[-Z \int_0^\infty r_1^2 e^{-4Zr_1} \, dr_1 + \int_0^\infty r_1 e^{-2Zr_1} \, dr_1 - \int_0^\infty r_1 e^{-4Zr_1} \, dr_1 \right]. && (12)
\end{aligned}
$$

Використовуючи формулу

$$
\int_0^\infty r^n e^{-ar} \, dr = \frac{n!}{a^{n+1}}, \qquad a > 0,
$$

маємо

$$
\int_0^\infty r_1^2 e^{-4Zr_1} \, dr_1 = \frac{2!}{(4Z)^3} = \frac{1}{32Z^3}, \quad \int_0^\infty r_1 e^{-2Zr_1} \, dr_1 = \frac{1!}{(2Z)^2} = \frac{1}{4Z^2},
$$
$$
\int_0^\infty r_1 e^{-4Zr_1} \, dr_1 = \frac{1!}{(4Z)^2} = \frac{1}{16Z^2}.
$$

Підставляємо:

$$
J = 4Z^3 \left[-Z \cdot \frac{1}{32Z^3} + \frac{1}{4Z^2} - \frac{1}{16Z^2} \right] = 4Z^3 \left[\frac{-1}{32Z^2} + \frac{1}{4Z^2} - \frac{1}{16Z^2} \right] =
$$
$$
= 4Z^3 \cdot \frac{5}{32Z^2} = \frac{20}{32} \, Z = \frac{5}{8} \, Z.
$$

Отже,

$$
\boxed{J = \tfrac{5}{8} \, Z.}
$$