La oss starte med integrasjonen over $d^3r_2 = \sin\vartheta\; d\vartheta\; d\varphi\; r_2^2\, dr_2$ i kulekoordinater med polaraksen langs $\vec{r}_1$. Vha $|\vec{r}_2 - \vec{r}_1| = \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2\cos\vartheta}$ er det lett å integrere ut vinklene først:

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \frac{\sin\vartheta\; d\vartheta}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2\cos\vartheta}} = 2\pi \left[\frac{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2\cos\vartheta}}{r_1r_2}\right]_0^{\pi} = 2\pi\frac{r_1 + r_2 - |r_2 - r_1|}{r_1r_2}.$$

Den gjenstående integranden inneholder ikke vinkler så vi kan sette $d^3r_1 = 4\pi\, r_1^2\, dr_1^2$, med resultatet

$$\langle\Psi|\frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|}|\Psi\rangle = \frac{1}{\pi^2}\left(\frac{Z^*}{a_0}\right)^6 2\pi\cdot 4\pi \int_0^\infty\!\!\int_0^\infty dr_1\, dr_2\, r_1r_2\,(r_1 + r_2 - |r_2 - r_1|)\, e^{-2Z^*(r_1+r_2)/a_0}.$$

Integranden er symmetrisk i r_1 og r_2, så integralene over området der $r_1 \geq r_2$ er like stort som integralet over området der $r_1 \leq r_2$. Vi velger det første og multipliserer med 2:

$$\langle\Psi|\frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|}|\Psi\rangle = 32\left(\frac{Z^*}{a_0}\right)^6 \int_0^\infty dr_2 \int_{r_2}^\infty dr_1\, r_1r_2^2\, e^{-2Z^*(r_1+r_2)/a_0} = \frac{Z^*}{a_0}\int_0^\infty ds_2 \int_{s_2}^\infty ds_1\; s_1s_2^2\, e^{-s_1-s_2},$$

ved nye variable $s_1 = 2Z^*r_1/a_0$ og $s_2 = 2Z^*r_2/a_0$. Slutt-integrasjonene er enkle: Først

$$\int_{s_2}^\infty ds_1\; s_1e^{-s_1} = (s_2 + 1)e^{-s_2},$$

og så

$$\int_0^\infty ds_2\; (s_2^3 + s_2^2)e^{-2s_2} = \frac{3!}{2^4} + \frac{2!}{2^3} = \frac{5}{8}.$$

Altså

$$\langle\Psi|\frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|}|\Psi\rangle = \frac{5Z^*}{8a_0}. \tag{D.6}$$

Når (D.5) og (D.6) settes tilbake i (D.4) fås ialt

$$\langle\Psi|\widehat{H}|\Psi\rangle = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_0}\left[-Z^{*2} + 2(Z^* - Z)Z^* + \tfrac{5}{8}Z^*\right] = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_0}\left[Z^{*2} - 2ZZ^* + \tfrac{5}{8}Z^*\right]. \tag{D.7}$$

Og da

$$Z^{*2} - 2ZZ^* + \tfrac{5}{8}Z^* = (Z^* - Z + \tfrac{5}{16})^2 - (Z - \tfrac{5}{16})^2,$$

ser vi at minimum

$$\langle\Psi|\widehat{H}|\Psi\rangle = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_0}(Z - \tfrac{5}{16})^2 \tag{D.8}$$

oppnås for

$$Z^* = Z - \tfrac{5}{16} \tag{D.9}$$

Appendix E

Eksakt beregning av Coulombspredning

Den stasjonære Schrödingerlikningen for Coulombproblemet med positiv energi $E = \hbar^2k^2/(2m)$ er (13.25), dvs

$$\left(\nabla^2 + k^2 - \frac{2nk}{r}\right)\psi(\vec{r}) = 0, \tag{E.1}$$

med

$$n = \frac{ZZ'e^2}{4\pi\varepsilon_0}\,\frac{m}{k\hbar^2}.$$

Denne likningen kan separeres i parabolske koordinater, men vi kjører direkte mot målet ved å søke løsninger av formen

$$\psi(\vec{r}) = e^{ikz}\, g[ik(r - z)]. \tag{E.2}$$

I denne formen er sylindersymmetri innebygd. Innsetting i Schrödingerlikningen (E.1) gir etter litt regning, og med forkortelsen $u \equiv ik(r - z)$:

$$u\, g''(u) + (1 - u)\, g'(u) + in\, g(u). \tag{E.3}$$

Dette er likningen for konfluente hypergeometriske funksjoner, men vi kan unngå disse. I spredningssammenheng er vi bare interessert i den løsningen som tilfredsstiller utstrålingsbetingelsen, og bare oppførselen av denne for store avstander, dvs for store u. Metoden som er valgt krever endel jonglering med komplekse integraler.

Vi uttrykker $g(u)$ som en generalisert Laplace-transformasjon i det komplekse s-plan:

$$g(u) = \int_{s_1}^{s_2} e^{su}\, G(s)\, ds,$$

der både $G(s)$ og integrasjonsvegen i s-planet er foreløpig uspesifisert. Innsetting i likningen (E.3) for g gir

$$\int_{s_1}^{s_2} e^{su}\left[u(s^2 - s) + s + in\right] G(s)\, ds = 0,$$

som er ekvivalent med

$$\int_{s_1}^{s_2} \frac{d}{ds}\left[(s^2 - s)e^{su}\, G(s)\right] ds + \int_{s_1}^{s_2} e^{su}\left[(1 - s + in)G(s) - (s^2 - s)G'(s)\right] ds = 0.$$

Det første integralet gir bare et overflateledd som forsvinner dersom vi sørger for at $e^{s_1 u} = e^{s_2 u} = 0$. Det siste integralet forsvinner dersom $G(s)$ tilfredsstiller

$$\frac{G'(s)}{G(s)} = \frac{1 - s + in}{s^2 - s} = \frac{in}{s-1} - \frac{1+in}{s}.$$

Det gir

$$G(s) = A\,\frac{(s-1)^{in}}{s^{1+in}},$$

der A er en vilkårlig konstant. Vi har altså funnet løsningen

$$g(u) = A \int_{s_1}^{s_2} e^{su}\,\frac{(s-1)^{in}}{s^{1+in}}\,ds = A \int_{t_1}^{t_2} e^{t}\,\frac{(t-u)^{in}}{t^{1+in}}\,dt, \tag{E.4}$$

der vi har innført ny variabel $t = su$. For at $e^{su} = e^{t}$ skal forsvinne i endepunktene s_1 og s_2 må realdelen av t_1 og t_2 være lik $-\infty$.

Integranden har forgreningspunkt i $t = 0$ og $t = u$ (som er rent imaginær), og er derfor en flertydig funksjon dersom vi ikke innfører kutt i t-planet. f.eks. som vist i figuren. Argumentet for de komplekse størrelsene t og $t - u$ kan vi da begrense til intervallet $(-\pi, \pi)$.

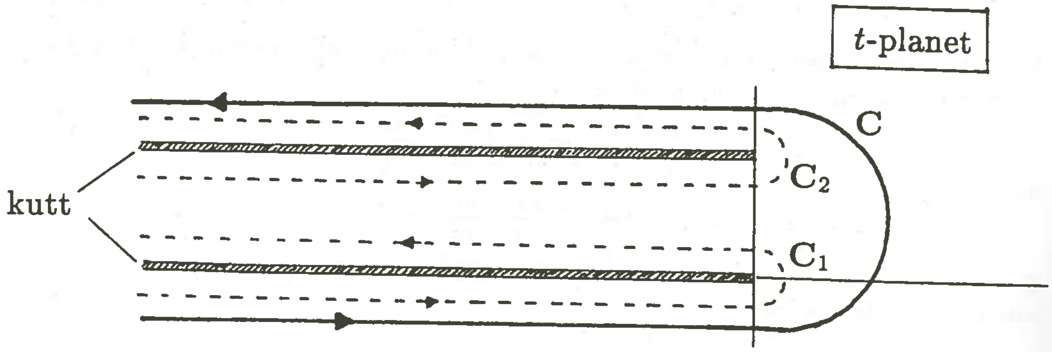

Fig. E.1 Integrasjonsveger i det komplekse t-plan.

Vi har flere muligheter for valg av integrasjonsveg i det komplekse t-planet, f.eks. vegene $\mathbf{C}_1$ og $\mathbf{C}_2$ i figuren. Dette gir to uavhengige løsninger, som en annenordens differensillikning bør ha. Hvilken lineærkombinasjon av disse løsningene må vi bruke? Svaret er summen, dvs integrasjonsvegen $\mathbf{C}$, og grunnen er at hver for seg divergerer integralene langs $\mathbf{C}_1$ og $\mathbf{C}_2$, summen derimot ikke, fordi

$$g(u) = A \int_{\mathbf{C}} e^{t}\,\frac{(t-u)^{in}}{t^{1+in}}\,dt \quad \xrightarrow{u\to 0} \quad A \int_{\mathbf{C}} e^{t}\,\frac{dt}{t} = 2\pi i A$$

er endelig for $u \to 0$.

Nå er $g(u)$ for spredningsproblemet kjent, det gjenstår bare å ekstrahere det asymptotiske forløp for store r. Vi skriver integralet som summen av integralene langs $\mathbf{C}_1+\mathbf{C}_2$, og i integralet langs $\mathbf{C}_2$ foretar vi variabelendringen $t \to t + u$, fordi da går begge integralene langs $\mathbf{C}_1$:

$$g(u) = A \int_{\mathbf{C}_1} \left[e^{t}\,\frac{(t-u)^{in}}{t^{1+in}} + e^{t+u}\,\frac{t^{in}}{(t+u)^{1+in}} \right] dt \simeq A \int_{\mathbf{C}_1} \left[e^{t}\,\frac{(-u)^{in}}{t^{1+in}} + e^{t+u}\,\frac{t^{in}}{u^{1+in}} \right] dt, \tag{E.5}$$

siste uttrykk for store $|u|$. Ved en delvis integrasjon blir det første t-integralet

$$\int_{\mathbf{C}_1} e^{t}\,\frac{dt}{t^{1+in}} = \left[-\frac{e^{t}}{in t^{in}} \right]_{-\infty}^{-\infty} + \frac{1}{in} \int_{\mathbf{C}_1} e^{t}\,\frac{dt}{t^{in}} = \frac{1}{in} \int_{\mathbf{C}_1} e^{t}\,\frac{dt}{t^{in}} \equiv \frac{1}{in}\, I_1.$$

Det første integralet gir bare et overflateledd som forsvinner dersom vi sørger for at $e^{s_1 u} = e^{s_2 u} = 0$. Det siste integralet forsvinner dersom $G(s)$ tilfredsstiller

$$\frac{G'(s)}{G(s)} = \frac{1-s+in}{s^2-s} = \frac{in}{s-1} - \frac{1+in}{s}.$$

Det gir

$$G(s) = A\,\frac{(s-1)^{in}}{s^{1+in}},$$

der A er en vilkårlig konstant. Vi har altså funnet løsningen

$$g(u) = A\int_{s_1}^{s_2} e^{su}\frac{(s-1)^{in}}{s^{1+in}}\,ds = A\int_{t_1}^{t_2} e^{t}\frac{(t-u)^{in}}{t^{1+in}}\,dt, \tag{E.4}$$

der vi har innført ny variabel $t = su$. For at $e^{su} = e^t$ skal forsvinne i endepunktene s_1 og s_2 må realdelen av t_1 og t_2 være lik $-\infty$.

Integranden har forgreningspunkt i $t = 0$ og $t = u$ (som er rent imaginær), og er derfor en flertydig funksjon dersom vi ikke innfører kutt i t-planet. f.eks. som vist i figuren. Argumentet for de komplekse størrelsene t og $t-u$ kan vi da begrense til intervallet $(-\pi, \pi)$.

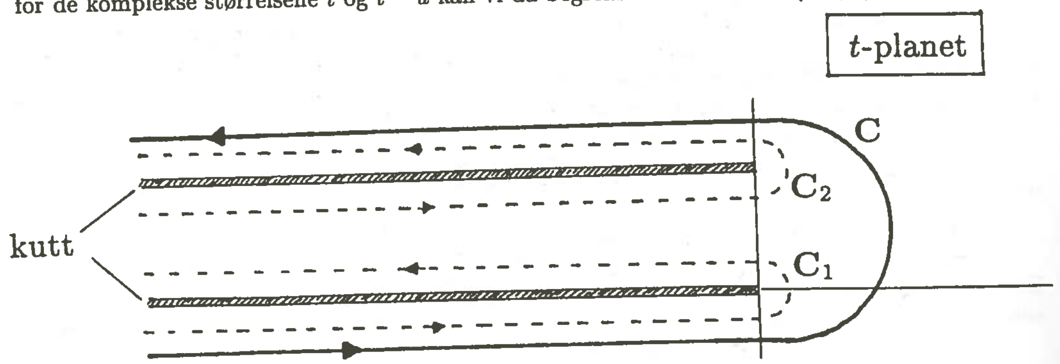

Fig. E.1 Integrasjonsveger i det komplekse t-plan.

Vi har flere muligheter for valg av integrasjonsveg i det komplekse t-planet, f.eks. vegene $\mathbf{C}_1$ og $\mathbf{C}_2$ i figuren. Dette gir to uavhengige løsninger, som en annenordens differensillikning bør ha. Hvilken lineærkombinasjon av disse løsningene må vi bruke? Svaret er summen, dvs integrasjonsvegen $\mathbf{C}$, og grunnen er at hver for seg divergerer integralene langs $\mathbf{C}_1$ og $\mathbf{C}_2$, summen derimot ikke, fordi

$$g(u) = A\int_{\mathbf{C}} e^t\frac{(t-u)^{in}}{t^{1+in}}\,dt \;\overset{u\to 0}{\longrightarrow}\; A\int_{\mathbf{C}} e^t\frac{dt}{t} = 2\pi i A$$

er endelig for $u \to 0$.

Nå er $g(u)$ for spredningsproblemet kjent, det gjenstår bare å ekstrahere det asymptotiske forløp for store r. Vi skriver integralet som summen av integralene langs $\mathbf{C}_1$+$\mathbf{C}_2$, og i integralet langs $\mathbf{C}_2$ foretar vi variabelendringen $t \to t+u$, fordi da går begge integralene langs $\mathbf{C}_1$:

$$g(u) = A\int_{\mathbf{C}_1}\left[e^t\frac{(t-u)^{in}}{t^{1+in}} + e^{t+u}\frac{t^{in}}{(t+u)^{1+in}}\right]dt \simeq A\int_{\mathbf{C}_1}\left[e^t\frac{(-u)^{in}}{t^{1+in}} + e^{t+u}\frac{t^{in}}{u^{1+in}}\right]dt, \tag{E.5}$$

siste uttrykk for store $|u|$. Ved en delvis integrasjon blir det første t-integralet

$$\int_{\mathbf{C}_1} e^t\frac{dt}{t^{1+in}} = \left[-\frac{e^t}{int^{in}}\right]_{-\infty}^{-\infty} + \frac{1}{in}\int_{\mathbf{C}_1} e^t\frac{dt}{t^{in}} = \frac{1}{in}\int_{\mathbf{C}_1} e^t\frac{dt}{t^{in}} \equiv \frac{1}{in}I_1.$$

Det siste integralet i (E.5) er etter komplekskonjugasjon

$$I_2^* = \left[\int_{\mathbf{C}_1} e^t t^{in}\,dt\right]^* = \int_{-\mathbf{C}_1} e^t t^{-in}\,dt = -I_1.$$

Altså er $|I_2| = |I_1|$, slik at vi kan sette $I_2 = e^{i\delta}I_1$, med reell δ. Det asymptotiske forløp av $g(u)$ blir da

$$g(u) \simeq \frac{AI_1}{in}\left[(-u)^{in} + ine^{i\delta}\frac{e^u}{u^{1+in}}\right]$$

Innsetting av $u = ik(r-z) = ikr(1-\cos\vartheta)$ gir

$$g(u) \propto [kr(1-\cos\vartheta)]^{in} + ne^{ikr+i\delta}[kr(1-\cos\vartheta)]^{-in-1}\,e^{-ikz},$$

når den multiplikative konstanten utelates (den multiplikative konstanten inneholder også faktorene $(-i)^{in} = i^{-in}$). Den fulle bølgefunksjon er etter (E.2) lik $\psi = e^{ikz}\,g(u)$:

$$\psi(\vec r) \propto e^{ikz+in[kr(1-\cos\vartheta)]} + \frac{ne^{i\delta}}{k(1-\cos\vartheta)}\,\frac{e^{ikr-in\ln[kr(1-\cos\vartheta)]}}{r}. \tag{E.6}$$

Dette er ikke helt den vanlige asymptotiske form (13.26), det er korreksjoner i form av *logaritmiske fasefaktorer*. Disse vil likevel ikke gi bidrag til strømtetthetene. F.eks. er $\partial/\partial r\; e^{i\ln r} = ir^{-1}e^{i\ln r}$ forsvinnende for store r i forhold til det ordinære ledd $\partial/\partial r\; e^{ikr} = ike^{ikr}$. Derved kan kulebølge-leddet vha $1-\cos\vartheta = 2\sin^2(\frac{1}{2}\vartheta)$ skrives

$$f_C\,\frac{e^{ikr-in\ln(2kr)}}{r},$$

med følgende vinkelavhengige Coulombsprednings-amplitude

$$\boxed{f_C(\vartheta) = \frac{n}{2k\sin^2\frac{\vartheta}{2}}\,e^{-in\ln\sin^2(\frac{1}{2}\vartheta)+i\delta}.} \tag{E.7}$$

Her er, som nevnt ovenfor,

$$n = \frac{ZZ'e^2}{4\pi\varepsilon_0}\,\frac{m}{k\hbar^2}.$$