ΣΥΜΠΛΗΡΩΜΑ 9.6

Μοριακό ιόν υδρογόνου

Υπολογισμός των ολοκληρωμάτων S, C και A

῞Οπως θά ἐξηγήσομε ἀμέσως ἡ μέθοδος ὑπολογισμοῦ εἶναι ἡ ἴδια καί γιά τά τρία ὁλοκληρώματα, ὁπότε ἀρκεῖ νά δοῦμε πώς ἐφαρμόζεται γιά ἕνα ἀπ᾽ αὐτά. Θεωρεῖστε, παραδείγματος χάρη, τό ὁλοκλήρωμα ἐπικάλυψης

$$S = (\psi_1,\ \psi_2) = \frac{Z^3}{\pi} \int e^{-Z(r_1+r_2)} dV \tag{1}$$

τό ὁποῖο, βέβαια, ἐκτείνεται σ᾽ ὅλο τόν τριδιάστατο χῶρο. ῾Η βασική ἰδέα τοῦ ὑπολογισμοῦ εἶναι νά χρησιμοποιήσομε ὄχι τό καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων ἀλλά κάποιο ἄλλο πού νά παίρνει ὑπ᾽ ὄψη του τή «φυσική γεωμετρία» τοῦ προβλήματός μας. Δηλαδή τό γεγονός ὅτι οἱ ἐμφανιζόμενες συναρτήσεις ἐκφράζονται πολύ ἁπλά μέσω τῶν ἀποστάσεων τοῦ ἐξεταζόμενου σημείου ἀπό δύο ἄλλα σταθερά σημεία. Δεδομένου μάλιστα ὅτι αὐτές οἱ δύο ἀποστάσεις ὁρίζουν μονοσήμαντα τή θέση ἑνός σημείου πάνω σ᾽ ἕνα ἐπίπεδο, δέν ἔχομε παρά νά προσθέσομε σ᾽ αὐτές καί τή γωνία στροφῆς φ αὐτοῦ τοῦ ἐπιπέδου γύρω ἀπό τόν ἄξονα z (σχῆμα 22) γιά νά πάρομε τή νέα τριάδα συντεταγμένων $(u, \upsilon, w) \equiv (r_1, r_2, \varphi)$. ῞Ομως αὐτή ἡ ἐκλογή ἔχει ἕνα τεχνικό μειονέκτημα. ᾽Από τό τρίγωνο τοῦ σχήματος 22 βγαίνει ἀμέσως ὅτι τά r_1 καί r_2 θά πρέπει νά ἱκανοποιοῦν τίς γνωστές ἀνισότητες

$$|r_1 + r_2| \geq R \quad , \quad |r_1 - r_2| \leq R \tag{2}$$

οἱ ὁποῖες σημαίνουν (μεταξύ ἄλλων) ὅτι τά διαστήματα μεταβολῆς τῶν r_1 καί r_2 δέν ἔχουν σταθερά ἄκρα. Αὐτό εἶναι προφανῶς ἕνα μειονέκτημα διότι ἀναμιγνύει τά ὅρια τῆς ὁλοκλήρωσης τῶν δύο μεταβλητῶν. Τό τί πρέπει νά κάνομε εἶναι, μᾶλλον, φανερό. ᾽Αντί τῶν r_1 καί r_2 νά πάρομε σάν συντεταγμένες τό ἄθροισμα καί τή διαφορά τους ἤ, ἀκόμα καλλίτερα, τούς ἀδιάστατους συνδυασμούς

$$\mu = \frac{r_1 + r_2}{R} \quad , \quad \nu = \frac{r_1 - r_2}{R} \tag{3}$$

γιά τούς ὁποίους τά διαστήματα μεταβολῆς εἶναι

$$1 \leq \mu < \infty \quad \text{καί} \quad -1 \leq \nu \leq +1$$

Τό σύστημα συντεταγμένων πού θά χρησιμοποιήσομε θά ἀποτελεῖται λοιπόν ἀπό τήν τριάδα τῶν ἀριθμῶν μ, ν, φ ὅπου τό φ θά μεταβάλλεται στό διάστημα

$$0 \leq \varphi \leq 2\pi$$

῾Η μετατροπή τῶν ὁλοκληρωμάτων θά γίνει βάσει τοῦ γνωστοῦ τύπου

$$\int f dx dy dz = \int f |J|^{-1} d\mu d\nu d\varphi \tag{4}$$

ὅπου J ἡ *᾽Ιακωβιανή τοῦ μετασχηματισμοῦ*. Δηλαδή:

$$J = \frac{\partial(\mu,\ \nu,\ \varphi)}{\partial(x,\ y,\ z)} \equiv \det \begin{pmatrix} \frac{\partial\mu}{\partial x} & \frac{\partial\mu}{\partial y} & \frac{\partial\mu}{\partial z} \\ \frac{\partial\nu}{\partial x} & \frac{\partial\nu}{\partial y} & \frac{\partial\nu}{\partial z} \\ \frac{\partial\varphi}{\partial x} & \frac{\partial\varphi}{\partial y} & \frac{\partial\varphi}{\partial z} \end{pmatrix}$$

Δεδομένου ὅτι

$$r_1 = \sqrt{x^2+y^2+(z+\frac{R}{2})^2} \quad , \quad r_2 = \sqrt{x^2+y^2+(z-\frac{R}{2})^2} \quad , \quad \varphi = \tan^{-1}\frac{y}{x}$$

θἄχομε

$$\frac{\partial\mu}{\partial x} = \frac{1}{R}\left(\frac{\partial r_1}{\partial x} + \frac{\partial r_2}{\partial x}\right) = \frac{1}{R}\left(\frac{x}{r_1} + \frac{x}{r_2}\right) = \frac{x(r_1+r_2)}{Rr_1r_2} = \frac{\mu x}{r_1r_2}$$

καί ἐντελῶς ἀνάλογα

$$\frac{\partial\mu}{\partial y} = \frac{\mu y}{r_1r_2} \quad , \quad \frac{\partial\mu}{\partial z} = \frac{\mu z-\nu R/2}{r_1r_2}$$

$$\frac{\partial\nu}{\partial x} = -\frac{\nu x}{r_1r_2} \quad , \quad \frac{\partial\nu}{\partial y} = -\frac{\nu y}{r_1r_2} \quad , \quad \frac{\partial\nu}{\partial z} = -\frac{\nu z-\mu R/2}{r_1r_2}$$

$$\frac{\partial\varphi}{\partial x} = -\frac{y}{x^2+y^2} \quad , \quad \frac{\partial\varphi}{\partial y} = \frac{x}{x^2+y^2} \quad , \quad \frac{\partial\varphi}{\partial z} = 0$$

Ἔτσι θἄχομε

$$J = \frac{1}{(r_1r_2)^2} \det \begin{pmatrix} \mu x & \mu y & \mu z-\nu R/2 \\ -\nu x & -\nu y & -\nu z+\mu R/2 \\ -\frac{y}{x^2+y^2} & \frac{x}{x^2+y^2} & 0 \end{pmatrix}$$

καί ἀναπτύσσοντας τήν ὁρίζουσα ὡς πρός τήν τρίτη γραμμή παίρνομε

$$J = -\frac{1}{(r_1 r_2)^2}\frac{R}{2}(\mu^2-\nu^2)$$

πού λόγω τῆς σχέσης $\mu^2-\nu^2 = 4r_1r_2/R^2$ γράφεται τελικά σάν

$$J = -\frac{8}{R^3(\mu^2-\nu^2)} \Rightarrow |J| = \frac{8}{R^3(\mu^2-\nu^2)} \tag{5}$$

῾Ο τύπος μετασχηματισμοῦ τῶν ὁλοκληρωμάτων παίρνει λοιπόν τή μορφή

$$\int f dxdydz = \frac{R^3}{8}\int f(\mu^2-\nu^2)d\mu d\nu d\varphi \tag{6}$$

῾Η καταλληλότητα τοῦ νέου συστήματος συντεταγμένων γιά τόν ὑπολογισμό τῶν ὁλοκληρωμάτων πού μᾶς ἐνδιαφέρουν εἶναι τώρα προφανής. Παραδείγματος χάρη γιά τό ὁλοκλήρωμα (1) θἄχομε

$$S = \frac{Z^3}{\pi}\int e^{-Z(r_1+r_2)}\, dxdydz = \frac{Z^3}{\pi}\frac{R^3}{8}\int e^{-ZR\mu}(\mu^2-\nu^2)d\mu d\nu d\varphi$$

῾Η ὁλοκλήρωση ὡς πρός φ δίνει ἀμέσως ἕνα παράγοντα 2π ὁπότε θἄναι

$$S = \frac{Z^3}{\pi}\cdot\frac{R^3}{8}\cdot 2\pi\cdot\int e^{-ZR\mu}\,(\mu^2-\nu^2)d\mu d\nu = \frac{\rho^3}{4} I \tag{7}$$

ὅπου $\rho = ZR$ καί I τό ὁλοκλήρωμα

$$I = \int e^{-\rho\mu}(\mu^2-\nu^2)d\mu d\nu$$

γιά τό ὁποῖο θἄχομε διαδοχικά

$$\begin{aligned} I &= \int e^{-\rho\mu}\mu^2 d\mu d\nu - \int e^{-\rho\mu}\nu^2 d\mu d\nu \\ &= \left(\int_1^\infty e^{-\rho\mu}\mu^2 d\mu\right)\left(\int_{-1}^1 d\nu\right) - \left(\int_1^\infty e^{-\rho\mu}d\mu\right)\left(\int_{-1}^1 \nu^2 d\nu\right) \\ &= 2\int_1^\infty \mu^2 e^{-\rho\mu}d\mu - \frac{2}{3}\int_1^\infty e^{-\rho\mu}d\mu \end{aligned} \tag{8}$$

᾿Από τά δύο ὁλοκληρώματα ὡς πρός μ ἀρκεῖ νά ὑπολογίσομε τό δεύτερο, διότι τό πρῶτο προκύπτει ἀπ᾿ αὐτό μέ διπλῆ παραγώγιση ὡς πρός τήν παράμετρο ρ. Εἶναι δηλαδή

$$\int_1^\infty \mu^2 e^{-\rho\mu} d\mu = \frac{d^2}{d\rho^2} \int_1^\infty e^{-\rho\mu} d\mu$$

᾿Αλλά

$$\int_1^\infty e^{-\rho\mu} d\mu = -\frac{1}{\rho} e^{-\rho\mu} \Big|_1^\infty = \frac{1}{\rho} e^{-\rho} \tag{9}$$

καί ἑπομένως

$$\int_1^\infty \mu^2 e^{-\rho\mu} d\mu = \left(\frac{1}{\rho} e^{-\rho}\right)'' = \frac{1}{\rho^3}(2 + 2\rho + \rho^2)e^{-\rho} \tag{10}$$

Βάσει τῶν (7), (8), (9) καί (10) θἄναι λοιπόν

$$S = \frac{\rho^3}{4} \left\{\frac{2}{\rho^3}(2 + 2\rho + \rho^2)e^{-\rho} - \frac{2}{3}\frac{1}{\rho} e^{-\rho}\right\}$$

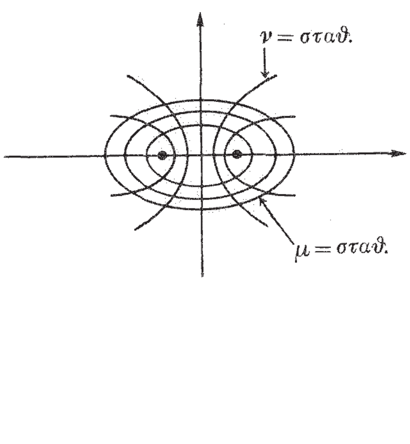
$$\Rightarrow S = \left(1 + \rho + \frac{1}{3}\rho^2\right)e^{-\rho}$$

Μέ τόν ἴδιο ἀκριβῶς τρόπο γίνεται καί ὁ ὑπολογισμός τῶν ὁλοκληρωμάτων C καί A, καί ὁδηγεῖ στά ἀποτελέσματα πού παραθέσαμε νωρίτερα.

῎Ας σημειώσομε, τελειώνοντας, ὅτι οἱ συντεταγμένες πού χρησιμοποιήσαμε προηγουμένως ἀποτελοῦν τό λεγόμενο *ἐλλειπτικό σύστημα συντεταγμένων*. ῾Η ὀνομασία ὀφείλεται στό γεγονός ὅτι οἱ χαρακτηριστικές του καμπύλες στό ἐπίπεδο

$$\mu = \frac{r_1 + r_2}{R} = \text{σταθ.} \quad \text{καί} \quad \nu = \frac{r_1 - r_2}{R} = \text{σταθ.}$$

εἶναι ἐλλείψεις καί ὑπερβολές ἀντίστοιχα, ὅπως στό σχῆμα 23. ᾿Εννοεῖται βέβαια ὅτι στόν ὑπολογισμό μας ἡ χρήση αὐτοῦ τοῦ συστήματος συντεταγμένων μᾶς ἐπιβλήθηκε ἐκ τῶν πραγμάτων καί καμμιά ἐκ τῶν προτέρων σχετική γνώση δέν ἦταν ἀναγκαία.



Σχῆμα 23