楕円体座標を用いた計算[注 1]

テキスト p.134∼135 の積分について述べる．例えば，(10.35) 式の S は，

$$
\begin{aligned}
S &= \langle \phi_A(1) | \phi_B(1) \rangle \\
&= \int \frac{1}{\pi} e^{-(r_{A_1}+r_{B_1})} d\vec{r_1} \qquad (1)
\end{aligned}
$$

となる．このような積分は，楕円体座標というものを用いて行う．

図 1 に，ある XY 平面上に描かれた，2 つの焦点 F(a, 0)，F’($-a$, 0) をもつ楕円および双曲線を示す．この図から分かるように，XY 平面上の任意の点は，楕円と双曲線の交点で表すことができ，さらに X 軸方向に回転させれば，3 次元空間の任意の点を表すことができる．

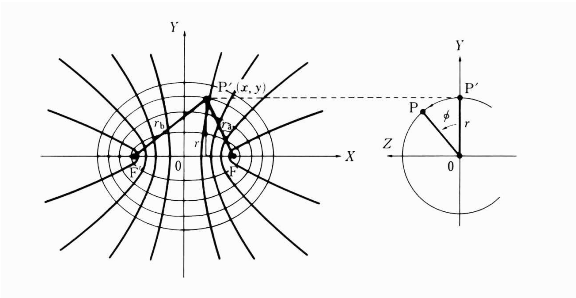

図 1: 楕円体座標

楕円と双曲線の方程式は a_1，b_1，a_2，b_2 を定数として，

$$\frac{x^2}{a_1^2} + \frac{y^2}{b_1^2} = 1 \quad \text{（楕円）} \qquad (2)$$

$$\frac{x^2}{a_2^2} - \frac{y^2}{b_2^2} = 1 \quad \text{（双曲線）} \qquad (3)$$

となる．また，焦点の座標 a の値は，

$$a = \sqrt{a_1^2 - b_1^2} \quad \text{（楕円）} \qquad (4)$$

$$a = \sqrt{a_1^2 + b_1^2} \quad \text{（双曲線）} \qquad (5)$$

さらに，楕円および双曲線の離心率をそれぞれ e_1，e_2 とすると，

$$a = a_1 e_1 = a_2 e_2 \qquad (6)$$

である．これらの関係を示したのが，図 2 である．また，楕円の定義から，焦点 F, F’ と点 P’ において

$$\overline{\mathrm{FP}'} + \overline{\mathrm{P}'\mathrm{F}'} = r_a + r_b = 2a_1 = 2a/e_1 \qquad (7)$$

[注 1] 大岩正芳著、「初等量子化学」（化学同人）から抜粋，改変

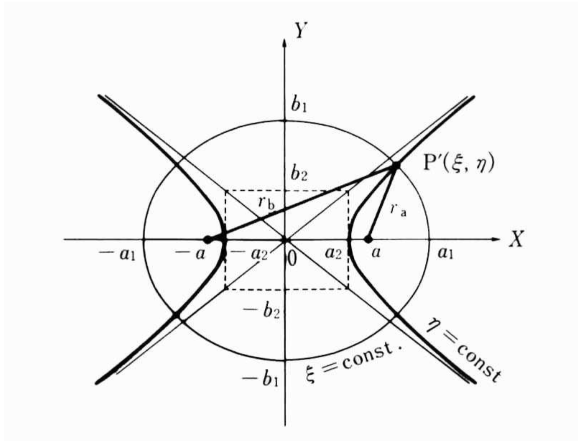

図 2: 楕円と双曲線の定数の関係

となり，同様に双曲線の定義から

$$|\overline{\mathrm{FP}'} - \overline{\mathrm{P}'\mathrm{F}'}| = r_a + r_b = 2a_2 = 2a/e_2 \qquad (8)$$

となることに注意する．

ここで，次の 2 つの座標 ξ と η を導入する．

$$\xi = \frac{r_a + r_b}{2a} = 1/e_1 \qquad (9)$$

$$\eta = \frac{r_a - r_b}{2a} = \pm 1/e_2 \qquad (10)$$

図 1 において，任意の点 P’(x, y) について r_a および r_b が x, y で表すことができるので，ξ, η も x, y で表すことができる．すなわち

$$a_1 = a/e_1 = a\xi, \quad b_1^2 = a_1^2 - a^2 = a^2(\xi^2 - 1) \qquad (11)$$

$$a_2 = a/e_2 = a\eta, \quad b_2^2 = a^2 - a_2^2 = a^2(1 - \eta^2) \qquad (12)$$

となるので，

$$\frac{x^2}{a^2\xi^2} + \frac{y^2}{a^2(\xi^2 - 1)} = 1 \qquad (13)$$

$$\frac{x^2}{a^2\eta^2} - \frac{y^2}{a^2(1 - \eta^2)} = 1 \qquad (14)$$

となるから，この連立方程式を解いて

$$x = \pm a\xi\eta \qquad (15)$$

$$y = \pm a\sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \qquad (16)$$

となる．

さらに 3 次元空間の座標を表すことを考えると，図 1 にあるように，X 軸のまわりに Y 軸を回転させて，点 P に一致させる．すなわち，上の y 座標を X 軸からの距離 r とし，回転角を ϕ とおくと，

$$r = \pm a\sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \qquad (17)$$

$$y = r\cos\phi, \quad z = r\sin\phi \qquad (18)$$

とおくことができる．したがって，3 次元空間の任意の点は，ξ, η, ϕ で表すことができる．それぞれの取りうる値の範囲は $1 \leq \xi < \infty$, $-1 \leq \eta \leq 1$, $0 \leq \phi \leq 2\pi$ である．

次に積分を行う際に，体積素片 $d\vec{r} = dxdydz$ を ξ, η, ϕ で表さねばならないが，Jacobian を求めることにより，

$$dxdydz = a^3(\xi^2 - \eta^2)d\xi d\eta d\phi \tag{19}$$

となる (各自で確かめよ)．

さて，この楕円体座標を用いれば，テキストの積分を計算することができる．まず (10.35) の重なり積分 S は，$\xi = (r_{A_1} + r_{B_1})/R$, $\eta = (r_{A_1} - r_{B_1})/R$ (R=2a) とおけば，

$$\begin{aligned}
S &= \int \frac{1}{\pi} e^{-(r_{A_1}+r_{B_1})} d\vec{r_1} \\
&= \int \frac{1}{\pi} e^{-R\xi} \frac{R^3}{8} (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\phi \\
&= \frac{R^3}{4} \int_1^\infty \int_{-1}^1 e^{-R\xi} (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta
\end{aligned} \tag{20}$$

となる．2 行目から 3 行目は，ϕ の積分を実行しただけである (2π をかけるだけ)．ここで，次の不定積分の公式を用いる．

$$\int x^n e^{ax} dx = \frac{x^n e^{ax}}{a} - \frac{n}{a} \int x^{n-1} e^{ax} dx \tag{21}$$

$$\int x e^{ax} dx = \frac{e^{ax}}{a^2}(ax - 1) \tag{22}$$

これを利用すると，

$$\begin{aligned}
&\int_1^\infty \int_{-1}^1 e^{-R\xi} \xi^2 d\xi d\eta \\
&= 2 \int_1^\infty e^{-R\xi} \xi^2 d\xi \\
&= 2 \left(\left[\frac{\xi^2 e^{-R\xi}}{-R} \right]_1^\infty - \frac{2}{-R} \int_1^\infty \xi e^{-R\xi} d\xi \right) \\
&= 2 \left(\frac{e^{-R}}{R} + \frac{2}{R} \left[\frac{e^{-R\xi}}{R^2} (-R\xi - 1) \right]_1^\infty \right) \\
&= \left(\frac{2}{R} + \frac{4}{R^2} + \frac{4}{R^3} \right) e^{-R}
\end{aligned} \tag{23}$$

また，

$$\begin{aligned}
&\int_1^\infty \int_{-1}^1 e^{-R\xi} \eta^2 d\xi d\eta \\
&= \frac{2}{3} \int_1^\infty e^{-R\xi} \eta^2 d\xi \\
&= \frac{2}{3R} e^{-R}
\end{aligned} \tag{24}$$

となる．したがって，

$$\begin{aligned}
S &= \frac{R^3 e^{-R}}{4} \left(\frac{2}{R} + \frac{4}{R^2} + \frac{4}{R^3} - \frac{2}{3R} \right) \\
&= e^{-R} \left(1 + R + \frac{R^2}{3} \right)
\end{aligned} \tag{25}$$

となる．

次に (10.38) 式の J は，$r_{A_1} = R(\xi + \eta)/2$, $r_{B_1} = R(\xi - \eta)/2$ として，電子 1,2 の座標の積分を分けてやれば，

$$\begin{aligned}
J &= \langle \phi_B(2) | \phi_B(2) \rangle \langle \phi_A(1) | -\frac{1}{r_{B_1}} | \phi_A(1) \rangle \\
&= \int \frac{1}{\pi} e^{-2r_{A_1}} (-\frac{1}{r_{B_1}}) d\vec{r_1} \\
&= \int \frac{1}{\pi} e^{-R(\xi+\eta)} (-\frac{2}{R(\xi - \eta)}) (R/2)^3 (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\phi \\
&= -\frac{R^2}{2} \int_1^\infty \int_{-1}^1 e^{-R(\xi+\eta)} (\xi + \eta) d\xi d\eta
\end{aligned} \tag{26}$$

となる．ここで，(21) 式, (22) 式の積分公式を使えば，

$$\begin{aligned}
&\int_1^\infty \int_{-1}^1 \xi e^{-R(\xi+\eta)} d\xi d\eta \\
&= \int_1^\infty \xi e^{-R\xi} d\xi \int_{-1}^1 e^{-R\eta} d\eta \\
&= \frac{1}{R^3} (R + 1) \left(1 - e^{-2R} \right)
\end{aligned} \tag{27}$$

となる．同様に

$$\begin{aligned}
&\int_1^\infty \int_{-1}^1 \eta e^{-(\xi+\eta)} d\xi d\eta \\
&= \frac{1}{R^3} \left(1 - e^{-2R} - R \left(1 + e^{-2R} \right) \right)
\end{aligned} \tag{28}$$

である．よって，

$$J = -\frac{1}{R} + e^{-2R} \left(1 + \frac{1}{R} \right) \tag{29}$$

となる．

(10.43) 式の K も J と同様である．

さらに，J' は r_{12} の項があるが，例えば電子 1,2 および核 B について，$\xi = (r_{B2} + r_{12})/r_{B1}$, $\eta = (r_{B2} - r_{12})/r_{B1}$ などと置き換えると，計算が可能になる．K' はかなり難しいので，興味のある人は参考書等を見てチャレンジして下さい．