水素分子内結合の補足:

(x, y, z)の直交座標を、(u, v, w)の楕円座標に変換する。楕円の一般式、

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1,\ (1)$$

において、焦点の座標を$(f, 0), (-f, 0)$、離心率を $1/u$ とすると、

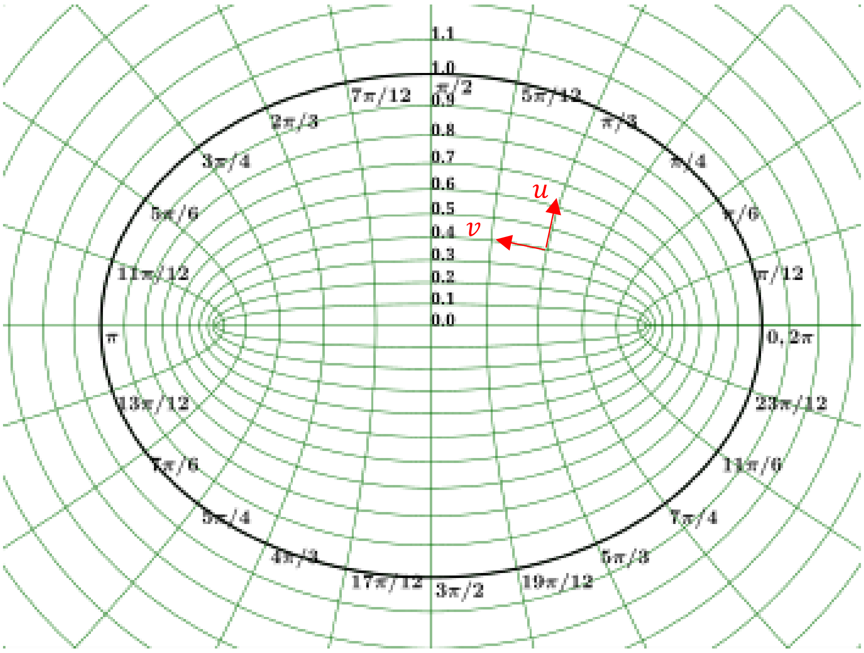
$$f = \sqrt{a^2 - b^2} = \frac{a}{u},\ (2)$$

が成り立つので、(1)式は、

$$\frac{x^2}{f^2 u^2} + \frac{y^2}{f^2(u^2 - 1)} = 1,\ (3)$$

となる。同様に双曲線の一般式、

$$\frac{x^2}{c^2} - \frac{y^2}{d^2} = 1,\ (4)$$



において、焦点の座標を$(f, 0), (-f, 0)$、離心率を $1/v$ とすると、

$$f = \sqrt{c^2 + d^2} = \frac{a}{v},\ (5)$$

が成り立つので、(4)式は、

$$\frac{x^2}{f^2 v^2} - \frac{y^2}{f^2(1 - v^2)} = 1,\ (6)$$

となる。(3),(6)式から、

$$u^2 - \frac{y^2 u^2}{f^2(u^2 - 1)} = v^2 + \frac{y^2 v^2}{f^2(1 - v^2)},\ \ f^2(u^2 - v^2) = \frac{y^2 u^2}{(u^2 - 1)} + \frac{y^2 v^2}{(1 - v^2)},$$

$$f^2(u^2 - v^2)(u^2 - 1)(1 - v^2) = y^2 u^2 (1 - v^2) + y^2 v^2 (u^2 - 1),$$

$$y^2 = f^2(u^2 - 1)(1 - v^2),\ (7)$$

$$\frac{x^2}{f^2 v^2} = \frac{(u^2 - 1)(1 - v^2)}{(1 - v^2)} + 1, \qquad x^2 = f^2 v^2 u^2,\ (8)$$

となる。上図の様に u と v は直交している。これを x 軸周りに角度 w で回転させると、三次元上の任意の点を表すことができるので、

$$x = fuv, \quad y = f\sqrt{(u^2 - 1)(1 - v^2)}\cos w, \quad z = f\sqrt{(u^2 - 1)(1 - v^2)}\sin w, \quad (9)$$
$$1 \le u < \infty, \qquad -1 < v < 1, \quad 0 \le w < 2\pi,$$

となる。またヤコビアン J は、

$$j = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial u} & \frac{\partial x}{\partial v} & \frac{\partial x}{\partial w} \\ \frac{\partial y}{\partial u} & \frac{\partial y}{\partial v} & \frac{\partial y}{\partial w} \\ \frac{\partial z}{\partial u} & \frac{\partial z}{\partial v} & \frac{\partial z}{\partial w} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} fv & fu & 0 \\ \frac{fu\sqrt{1 - v^2}}{\sqrt{u^2 - 1}}\cos w & \frac{-fv\sqrt{u^2 - 1}}{\sqrt{1 - v^2}}\cos w & -f\sqrt{(u^2 - 1)(1 - v^2)}\sin w \\ \frac{fu\sqrt{1 - v^2}}{\sqrt{u^2 - 1}}\sin w & \frac{-fv\sqrt{u^2 - 1}}{\sqrt{1 - v^2}}\sin w & f\sqrt{(u^2 - 1)(1 - v^2)}\cos w \end{vmatrix}$$

$$= -f(fv\cos w)^2(u^2 - 1) - f(fv\sin w)^2(u^2 - 1) - f(fu\cos w)^2(1 - v^2) - f(fu\sin w)^2(1 - v^2)$$
$$= -f(fv)^2(u^2 - 1) - f(fu)^2(1 - v^2) = f^3(u^2 - v^2), \quad (10)$$

なので、第 5 回の重なり積分 S は、

$$S=\iiint \varphi_{1s}^*(\vec{r}_A)\varphi_{1s}(\vec{r}_B)d\vec{r}=\int_{-\infty}^{\infty}dx\int_{-\infty}^{\infty}dy\int_{-\infty}^{\infty}dz\varphi_{1s}^*(\vec{r}_A)\varphi_{1s}(\vec{r}_B)=f^3\int_1^{\infty}du\int_{-1}^{1}dv\int_0^{2\pi}dw(u^2-v^2)\varphi_{1s}^*(\vec{r}_A)\varphi_{1s}(\vec{r}_B)$$

$$=\frac{f^3}{\pi {a_0}^3}\int_1^{\infty}du\int_{-1}^{1}dv\int_0^{2\pi}dw(u^2-v^2)e^{-\frac{|\vec{r}_A|+|\vec{r}_B|}{a_0}}=\frac{2f^3}{{a_0}^3}\int_1^{\infty}du\int_{-1}^{1}dv(u^2-v^2)e^{-\frac{|\vec{r}_A|+|\vec{r}_B|}{a_0}},\quad (11)$$

となるが、２つの水素原子がそれぞれ焦点位置にいるとすると、楕円の性質から、

$$|\vec{R}|=2f,\qquad |\vec{r}_A|+|\vec{r}_B|=2fu=|\vec{R}|u,\quad (12)$$

なので(11)式は、

$$S=\frac{|\vec{R}|^3}{4{a_0}^3}\int_1^{\infty}du\int_{-1}^{1}dv(u^2-v^2)e^{-\frac{|\vec{R}|u}{a_0}}=\frac{|\vec{R}|^3}{4{a_0}^3}\int_1^{\infty}due^{-\frac{|\vec{R}|u}{a_0}}\left[u^2v-\frac{v^3}{3}\right]_{-1}^{1}=\frac{|\vec{R}|^3}{4{a_0}^3}\int_1^{\infty}du2e^{-\frac{|\vec{R}|u}{a_0}}\left(u^2-\frac{1}{3}\right)$$

$$=\frac{|\vec{R}|^3}{4{a_0}^3}\left\{\left[-\frac{2a_0}{|\vec{R}|}e^{-\frac{|\vec{R}|u}{a_0}}\left(u^2-\frac{1}{3}\right)\right]_1^{\infty}+\int_1^{\infty}du\frac{4a_0u}{|\vec{R}|}e^{-\frac{|\vec{R}|u}{a_0}}\right\}$$

$$=\frac{|\vec{R}|^3}{4{a_0}^3}\left\{\frac{4a_0}{3|\vec{R}|}e^{-\frac{|\vec{R}|}{a_0}}+\left[-\frac{4{a_0}^2u}{|\vec{R}|^2}e^{-\frac{|\vec{R}|u}{a_0}}\right]_1^{\infty}+\int_1^{\infty}du\frac{4{a_0}^2}{|\vec{R}|^2}e^{-\frac{|\vec{R}|u}{a_0}}\right\}$$

$$=\frac{|\vec{R}|^3}{4{a_0}^3}\left\{\frac{4a_0}{3|\vec{R}|}e^{-\frac{|\vec{R}|}{a_0}}+\frac{4{a_0}^2}{|\vec{R}|^2}e^{-\frac{|\vec{R}|}{a_0}}+\left[-\frac{4{a_0}^3}{|\vec{R}|^3}e^{-\frac{|\vec{R}|u}{a_0}}\right]_1^{\infty}\right\}=\left(1+\frac{|\vec{R}|}{a_0}+\frac{|\vec{R}|^2}{3{a_0}^2}\right)e^{-\frac{|\vec{R}|}{a_0}},\quad (13)$$

となる。一方、$\mathcal{H}_{AA}$は、

$$H_{AA}=\iiint \varphi_{1s}^*(\vec{r}_A)H\varphi_{1s}(\vec{r}_A)d\vec{r}=\iiint \varphi_{1s}^*(\vec{r}_A)\left\{-\frac{\hbar^2\vec{\nabla}^2}{2m}-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{|\vec{r}_A|}+\frac{1}{|\vec{r}_B|}-\frac{1}{|\vec{R}|}\right)\right\}\varphi_{1s}(\vec{r}_A)d\vec{r}$$

$$=\iiint \varphi_{1s}^*(\vec{r}_A)\left\{-\frac{\hbar^2\vec{\nabla}^2}{2m}-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\vec{r}_A|}\right\}\varphi_{1s}(\vec{r}_A)d\vec{r}+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\vec{R}|}\iiint \varphi_{1s}^*(\vec{r}_A)\varphi_{1s}(\vec{r}_A)d\vec{r}$$

$$-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\iiint \varphi_{1s}^*(\vec{r}_A)\frac{1}{|\vec{r}_B|}\varphi_{1s}(\vec{r}_A)d\vec{r}$$

$$=E_{1s}+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\vec{R}|}-\frac{e^2|\vec{R}|^3}{32\pi^2\varepsilon_0{a_0}^3}\int_1^{\infty}du\int_{-1}^{1}dv\int_0^{2\pi}dw\frac{(u^2-v^2)}{|\vec{r}_B|}e^{-\frac{2|\vec{r}_A|}{a_0}}$$

$$=E_{1s}+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\vec{R}|}-\frac{e^2|\vec{R}|^3}{16\pi\varepsilon_0{a_0}^3}\int_1^{\infty}du\int_{-1}^{1}dv\frac{(u^2-v^2)}{|\vec{r}_B|}e^{-\frac{2|\vec{r}_A|}{a_0}},\quad (14)$$

となるが、(12)式と双曲線の性質から、

$$\begin{cases}|\vec{r}_A|+|\vec{r}_B|=|\vec{R}|u\\|\vec{r}_A|-|\vec{r}_B|=|\vec{R}|v\end{cases},\quad |\vec{r}_A|=\frac{|\vec{R}|(u+v)}{2},\quad |\vec{r}_B|=\frac{|\vec{R}|(u-v)}{2},\quad (15)$$

なので、(14)式の右辺の積分部分は、

$$\int_1^\infty du\int_{-1}^1 dv\frac{(u^2-v^2)}{|\vec{r}_B|}e^{-\frac{2|\vec{r}_A|}{a_0}}=\frac{2}{|\vec{R}|}\int_1^\infty du\int_{-1}^1 dv(u+v)e^{-\frac{|\vec{R}|(u+v)}{a_0}}$$

$$=\frac{2}{|\vec{R}|}\int_1^\infty due^{-\frac{|\vec{R}|u}{a_0}}\left\{\left[-\frac{a_0(u+v)}{|\vec{R}|}e^{-\frac{|\vec{R}|v}{a_0}}\right]_{-1}^1+\frac{a_0}{|\vec{R}|}\int_{-1}^1 dve^{-\frac{|\vec{R}|v}{a_0}}\right\}$$

$$=\frac{2}{|\vec{R}|}\int_1^\infty due^{-\frac{|\vec{R}|u}{a_0}}\left\{-\frac{a_0(u+1)}{|\vec{R}|}e^{-\frac{|\vec{R}|}{a_0}}+\frac{a_0(u-1)}{|\vec{R}|}e^{\frac{|\vec{R}|}{a_0}}+\frac{a_0}{|\vec{R}|}\left[-\frac{a_0}{|\vec{R}|}e^{-\frac{|\vec{R}|v}{a_0}}\right]_{-1}^1\right\}$$

$$=\frac{2a_0}{|\vec{R}|^2}\int_1^\infty due^{-\frac{|\vec{R}|u}{a_0}}\left\{-(u+1)e^{-\frac{|\vec{R}|}{a_0}}+(u-1)e^{\frac{|\vec{R}|}{a_0}}-\frac{a_0}{|\vec{R}|}e^{-\frac{|\vec{R}|}{a_0}}+\frac{a_0}{|\vec{R}|}e^{\frac{|\vec{R}|}{a_0}}\right\}$$

$$=\frac{2a_0}{|\vec{R}|^2}\left\{\left[-\frac{a_0}{|\vec{R}|}e^{-\frac{|\vec{R}|u}{a_0}}\left\{-(u+1)e^{-\frac{|\vec{R}|}{a_0}}+(u-1)e^{\frac{|\vec{R}|}{a_0}}-\frac{a_0}{|\vec{R}|}e^{-\frac{|\vec{R}|}{a_0}}+\frac{a_0}{|\vec{R}|}e^{\frac{|\vec{R}|}{a_0}}\right\}\right]_1^\infty\right.$$

$$\left.+\frac{a_0}{|\vec{R}|}\left(e^{\frac{|\vec{R}|}{a_0}}-e^{-\frac{|\vec{R}|}{a_0}}\right)\int_1^\infty due^{-\frac{|\vec{R}|u}{a_0}}\right\}$$

$$=\frac{2{a_0}^2}{|\vec{R}|^3}\left\{e^{-\frac{|\vec{R}|}{a_0}}\left\{-2e^{-\frac{|\vec{R}|}{a_0}}-\frac{a_0}{|\vec{R}|}e^{-\frac{|\vec{R}|}{a_0}}+\frac{a_0}{|\vec{R}|}e^{\frac{|\vec{R}|}{a_0}}\right\}+\left(e^{\frac{|\vec{R}|}{a_0}}-e^{-\frac{|\vec{R}|}{a_0}}\right)\left[-\frac{a_0}{|\vec{R}|}e^{-\frac{|\vec{R}|u}{a_0}}\right]_1^\infty\right\}$$

$$=\frac{2{a_0}^2}{|\vec{R}|^3}\left\{e^{-\frac{|\vec{R}|}{a_0}}\left\{-2e^{-\frac{|\vec{R}|}{a_0}}-\frac{a_0}{|\vec{R}|}e^{-\frac{|\vec{R}|}{a_0}}+\frac{a_0}{|\vec{R}|}e^{\frac{|\vec{R}|}{a_0}}\right\}+\left(e^{\frac{|\vec{R}|}{a_0}}-e^{-\frac{|\vec{R}|}{a_0}}\right)\frac{a_0}{|\vec{R}|}e^{-\frac{|\vec{R}|}{a_0}}\right\}$$

$$=\frac{4{a_0}^2}{|\vec{R}|^3}e^{-\frac{|\vec{R}|}{a_0}}\left(-e^{-\frac{|\vec{R}|}{a_0}}-\frac{a_0}{|\vec{R}|}e^{-\frac{|\vec{R}|}{a_0}}+\frac{a_0}{|\vec{R}|}e^{\frac{|\vec{R}|}{a_0}}\right),\quad(16)$$

となる。(16)式を(14)に代入して、

$$H_{AA}=E_{1s}+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\vec{R}|}-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_0}e^{-\frac{|\vec{R}|}{a_0}}\left(-e^{-\frac{|\vec{R}|}{a_0}}-\frac{a_0}{|\vec{R}|}e^{-\frac{|\vec{R}|}{a_0}}+\frac{a_0}{|\vec{R}|}e^{\frac{|\vec{R}|}{a_0}}\right)=E_{1s}+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_0}e^{-\frac{2|\vec{R}|}{a_0}}\left(1+\frac{a_0}{|\vec{R}|}\right),\quad(17)$$

となる。最後に、$\mathcal{H}_{AB}$は、

$$H_{AB}=\iiint\varphi_{1s}^*(\vec{r}_A)H\varphi_{1s}(\vec{r}_B)d\vec{r}=\iiint\varphi_{1s}^*(\vec{r}_A)\left\{-\frac{\hbar^2\vec{\nabla}^2}{2m}-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{|\vec{r}_A|}+\frac{1}{|\vec{r}_B|}-\frac{1}{|\vec{R}|}\right)\right\}\varphi_{1s}(\vec{r}_B)d\vec{r}$$

$$=\iiint\varphi_{1s}^*(\vec{r}_A)\left\{-\frac{\hbar^2\vec{\nabla}^2}{2m}-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\vec{r}_B|}\right\}\varphi_{1s}(\vec{r}_B)d\vec{r}+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\vec{R}|}\iiint\varphi_{1s}^*(\vec{r}_A)\varphi_{1s}(\vec{r}_B)d\vec{r}$$

$$-\iiint\varphi_{1s}^*(\vec{r}_A)\frac{1}{|\vec{r}_B|}\varphi_{1s}(\vec{r}_B)d\vec{r}$$

$$=E_{1s}\iiint\varphi_{1s}^*(\vec{r}_A)\varphi_{1s}(\vec{r}_B)d\vec{r}+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\vec{R}|}\iiint\varphi_{1s}^*(\vec{r}_A)\varphi_{1s}(\vec{r}_B)d\vec{r}$$

$$-\frac{e^2|\vec{R}|^3}{32\pi^2\varepsilon_0{a_0}^3}\int_1^\infty du\int_{-1}^1 dv\int_0^{2\pi}dw\frac{(u^2-v^2)}{|\vec{r}_B|}e^{-\frac{|\vec{r}_A|+|\vec{r}_B|}{a_0}}$$

$$=\left(E_{1s}+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\vec{R}|}\right)S-\frac{e^2|\vec{R}|^3}{16\pi\varepsilon_0{a_0}^3}\int_1^\infty du\int_{-1}^1 dv\frac{(u^2-v^2)}{|\vec{r}_B|}e^{-\frac{|\vec{r}_A|+|\vec{r}_B|}{a_0}},\quad(18)$$

となるが、(18)式の右辺の積分部分は、

$$\int_1^\infty du \int_{-1}^1 dv \frac{(u^2-v^2)}{|\vec{r}_B|} e^{-\frac{|\vec{r}_A|+|\vec{r}_B|}{a_0}} = \frac{2}{|\vec{R}|}\int_1^\infty du \int_{-1}^1 dv (u+v) e^{-\frac{|\vec{R}|u}{a_0}} = \frac{2}{|\vec{R}|}\int_1^\infty du e^{-\frac{|\vec{R}|u}{a_0}} \left[uv + \frac{v^2}{2}\right]_{-1}^1$$

$$= \frac{2}{|\vec{R}|}\int_1^\infty du 2u e^{-\frac{|\vec{R}|u}{a_0}} = \frac{2}{|\vec{R}|}\left\{\left[-\frac{2ua_0}{|\vec{R}|} e^{-\frac{|\vec{R}|u}{a_0}}\right]_1^\infty + \frac{2a_0}{|\vec{R}|}\int_1^\infty du e^{-\frac{|\vec{R}|u}{a_0}}\right\}$$

$$= \frac{2}{|\vec{R}|}\left\{\frac{2a_0}{|\vec{R}|} e^{-\frac{|\vec{R}|}{a_0}} + \frac{2a_0}{|\vec{R}|}\left[-\frac{a_0}{|\vec{R}|} e^{-\frac{|\vec{R}|u}{a_0}}\right]_1^\infty\right\} = \frac{4{a_0}^2}{|\vec{R}|^3} e^{-\frac{|\vec{R}|}{a_0}}\left(1 + \frac{|\vec{R}|}{a_0}\right), \quad (19)$$

となるので、(19)式を(18)式に代入して、

$$H_{AB} = \left(E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\vec{R}|}\right)S - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_0} e^{-\frac{|\vec{R}|}{a_0}}\left(1 + \frac{|\vec{R}|}{a_0}\right), \quad (20)$$

となる。