## 積分：$\int \varphi^* \dfrac{1}{r_1} \varphi \mathrm{d}v$ の計算（これは簡単）

$$\int \varphi^* \frac{1}{r_1} \varphi \mathrm{d}v = \int \left[ \frac{1}{\pi} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^3 e^{-(Z/a_0)(r_1+r_2)} \right] \frac{1}{r_1} \left[ \frac{1}{\pi} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^3 e^{-(Z/a_0)(r_1+r_2)} \right] \mathrm{d}v$$

$$= \frac{1}{\pi^2} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^6 \iint \frac{e^{-(2Z/a_0)(r_1+r_2)}}{r_1} \mathrm{d}v_1 \mathrm{d}v_2 \qquad \text{整理した}$$

$$= \frac{1}{\pi^2} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^6 \iiint \frac{e^{-(2Z/a_0)r_1}}{r_1} r_1^2 \mathrm{d}r_1 \sin\theta_1 \mathrm{d}\theta_1 \mathrm{d}\phi_1 \times \iiint e^{-(2Z/a_0)r_2} r_2^2 \mathrm{d}r_2 \sin\theta_2 \mathrm{d}\theta_2 \mathrm{d}\phi_2$$

$$\text{d}v \text{ を具体的に書いた}$$

$$= \frac{1}{\pi^2} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^6 \int r_1 e^{-(2Z/a_0)r_1} \mathrm{d}r_1 \underbrace{\int \sin\theta_1 \mathrm{d}\theta_1}_{=2} \underbrace{\int \mathrm{d}\phi_1}_{=2\pi} \times \int r_2^2 e^{-(2Z/a_0)r_2} \mathrm{d}r_2 \underbrace{\int \sin\theta_2 \mathrm{d}\theta_2}_{=2} \underbrace{\int \mathrm{d}\phi_2}_{=2\pi}$$

$$\text{変数ごとに分けて積分を書いた}$$

$$= \frac{1}{\pi^2} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^6 \cdot \frac{1!}{(2Z/a_0)^2} 4\pi \cdot \frac{2!}{(2Z/a_0)^3} 4\pi = \frac{Z}{a_0} \qquad \text{(☆) 式より} \qquad (1)$$

## 積分：$\int \varphi^* \dfrac{1}{r_{12}} \varphi \mathrm{d}v$ の計算（これは，少し面倒）

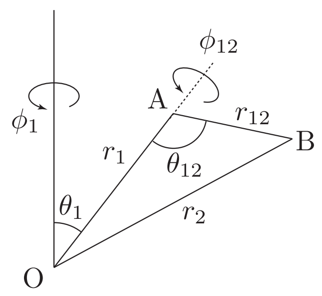


図 1: 座標のとり方

電子 1 の座標に関する積分 $\mathrm{d}v_1$ と電子 2 の座標に関する積分 $\mathrm{d}v_2$ で座標軸のとり方を変えるところがポイントである。具体的には，座標を図 1 のようにとる。すると，体積素片 $\mathrm{d}v = \mathrm{d}v_1 \mathrm{d}v_2$ は次のように表される。

$$\mathrm{d}v = \left( r_1^2 \mathrm{d}r_1 \sin\theta_1 \mathrm{d}\theta_1 \mathrm{d}\phi_1 \right) \cdot \left( r_{12}^2 \mathrm{d}r_{12} \sin\theta_{12} \mathrm{d}\theta_{12} \mathrm{d}\phi_{12} \right) \qquad (2)$$

次に，図 1 の三角形 OAB で余弦定理を用いると，

$$r_2^2 = r_1^2 + r_{12}^2 - 2 r_1 r_{12} \cos\theta_{12} \qquad (3)$$

を得る。$r_1$ と $r_{12}$ が定数という条件の下で $r_2^2$ を $\theta_{12}$ で微分すると，

$$\frac{\mathrm{d}r_2^2}{\mathrm{d}\theta_{12}} = \frac{\mathrm{d}r_2}{\mathrm{d}\theta_{12}} \frac{\mathrm{d}r_2^2}{\mathrm{d}r_2} = 2 r_2 \frac{\mathrm{d}r_2}{\mathrm{d}\theta_{12}} \qquad \text{(3) 式の左辺を連鎖法で微分した}$$

$$\frac{\mathrm{d}r_2^2}{\mathrm{d}\theta_{12}} = 2 r_1 r_{12} \sin\theta_{12} \qquad \text{(3) 式の右辺を微分した}$$

$$\xrightarrow{\text{上の 2 つの結果を等しいとおくと}} \quad r_2 \mathrm{d}r_2 = r_1 r_{12} \sin\theta_{12} \mathrm{d}\theta_{12} \qquad (4)$$

を得るので，これを (2) 式に代入して，体積素片を次のように表現する。

$$\mathrm{d}v = \underbrace{r_1 \mathrm{d}r_1 r_2 \mathrm{d}r_2 r_{12} \mathrm{d}r_{12}}_{\text{動径に関する積分}} \cdot \underbrace{\sin\theta_1 \mathrm{d}\theta_1 \mathrm{d}\phi_1 \mathrm{d}\phi_{12}}_{\text{角度に関する積分}} \qquad (5)$$

それでは，積分を計算し始める。計算するのは，$\int \varphi^* \dfrac{1}{r_{12}} \varphi \mathrm{d}v$ で，これに $\varphi = \pi^{-1} (Z/a_0)^3 e^{-Z(r_1+r_2)/a_0}$ を代

入すると，

$$
\begin{aligned}
\int \varphi^* \frac{1}{r_{12}} \varphi \mathrm{d}v &= \iint \frac{1}{\pi}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 e^{-(Z/a_0)(r_1+r_2)} \frac{1}{r_{12}} \frac{1}{\pi}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 e^{-(Z/a_0)(r_1+r_2)} \mathrm{d}v_1 \mathrm{d}v_2 \\
&= \frac{1}{\pi^2}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^6 \iint \frac{e^{-(2Z/a_0)(r_1+r_2)}}{r_{12}} r_1 \mathrm{d}r_1 r_2 \mathrm{d}r_2 r_{12} \mathrm{d}r_{12} \sin\theta_1 \mathrm{d}\theta_1 \mathrm{d}\phi_1 \mathrm{d}\phi_{12} \\
&\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \text{(5) 式を代入した} \\
&= \frac{1}{\pi^2}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^6 \iiint e^{-(2Z/a_0)(r_1+r_2)} r_1 \mathrm{d}r_1 r_2 \mathrm{d}r_2 \mathrm{d}r_{12} \cdot \iiint \sin\theta_1 \mathrm{d}\theta_1 \mathrm{d}\phi_1 \mathrm{d}\phi_{12} \\
&\qquad\qquad\qquad\qquad \text{積分を動径積分と角度積分に分けた}
\end{aligned} \tag{6}
$$

と変形できる。まずは角度に関する積分を済ませる。

$$
\iiint \sin\theta_1 \mathrm{d}\theta_1 \mathrm{d}\phi_1 \mathrm{d}\phi_{12} \quad = \quad \int_0^{\pi} \sin\theta_1 \mathrm{d}\theta_1 \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\phi_1 \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\phi_{12} = 2 \cdot 2\pi \cdot 2\pi = 8\pi^2 \tag{7}
$$

これを上式に代入して整理すると，

$$
\begin{aligned}
\int \varphi^* \frac{1}{r_{12}} \varphi \mathrm{d}v &= 8\pi^2 \frac{1}{\pi^2}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^6 \iiint e^{-(2Z/a_0)(r_1+r_2)} r_1 \mathrm{d}r_1 r_2 \mathrm{d}r_2 \mathrm{d}r_{12} \\
&= 8\left(\frac{Z}{a_0}\right)^6 \int r_1 e^{-(2Zr_1/a_0)} \mathrm{d}r_1 \int r_2 e^{-(2Zr_2/a_0)} \mathrm{d}r_2 \int \mathrm{d}r_{12}
\end{aligned} \tag{8}
$$

とまとめることができる。あとは，動径に関する積分を計算するだけだが，$r_1$，$r_2$，$r_{12}$ が独立でないことに注意しなくてはならない[1]。すなわち，それぞれの変数の積分範囲が，

$$
\begin{cases}
r_1 \leq r_2 \text{のとき} \begin{cases} r_1\text{:}\ 0 \sim \infty \\ r_2\text{:}\ r_1 \sim \infty \\ r_{12}\text{:}\ r_2 - r_1 \sim r_2 + r_1 \end{cases} \\
r_1 \geq r_2 \text{のとき} \begin{cases} r_2\text{:}\ 0 \sim \infty \\ r_1\text{:}\ r_2 \sim \infty \\ r_{12}\text{:}\ r_1 - r_2 \sim r_1 + r_2 \end{cases}
\end{cases}
$$

という具合に制限を受ける。つまり，(8) 式の積分は 2 通りに場合分けをしなくてはならない。この場合分けをして積分を書き下すと，

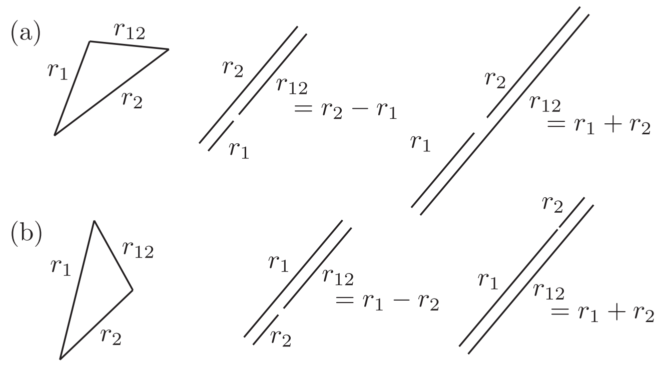


図 2: (8) 式の積分範囲を考えるための図：(a) $r_1 \leq r_2$ の場合には $r_{12}$ は $r_2 - r_1 \sim r_1 + r_2$ の変域をとる。(b) $r_1 \geq r_2$ の場合には $r_{12}$ は $r_1 - r_2 \sim r_1 + r_2$ の変域をとる。

$$
\begin{aligned}
\int \varphi^* \frac{1}{r_{12}} \varphi \mathrm{d}v = 8\left(\frac{Z}{a_0}\right)^6 \Bigg[ & \int_0^{\infty} r_1 e^{-(2Zr_1/a_0)} \mathrm{d}r_1 \int_{r_1}^{\infty} r_2 e^{-(2Zr_2/a_0)} \mathrm{d}r_2 \int_{r_2-r_1}^{r_2+r_1} \mathrm{d}r_{12} \\
& + \int_0^{\infty} r_2 e^{-(2Zr_2/a_0)} \mathrm{d}r_2 \int_{r_2}^{\infty} r_1 e^{-(2Zr_1/a_0)} \mathrm{d}r_1 \int_{r_1-r_2}^{r_1+r_2} \mathrm{d}r_{12} \Bigg]
\end{aligned} \tag{9}
$$

[1](8) 式の積分において，$r_1$，$r_2$，$r_{12}$ は独立でないから，正確には $\int r_1 e^{-(2Zr_1/a_0)} \left( \int r_2 e^{-(2Zr_2/a_0)} \left( \int \mathrm{d}r_{12} \right) \mathrm{d}r_2 \right) \mathrm{d}r_1$ という具合に,「入れ子」で書くのが正しいが，この書き方は非常に見にくいから本文のような書き方をした。

となる。最初の3つの積分の$r_1$と$r_2$をそっくり入れ換えると，2つめの3つの積分になるので，これらは同じ積分結果を与える。そこで最初の積分だけを計算しよう。最初の積分を$I$とおくと，

$$\begin{aligned}
I &= \int_0^\infty r_1 e^{-(2Zr_1/a_0)}\mathrm{d}r_1 \int_{r_1}^\infty r_2 e^{-(2Zr_2/a_0)}\mathrm{d}r_2 \underbrace{\int_{r_2-r_1}^{r_2+r_1}\mathrm{d}r_{12}}_{=2r_1} \\
&= 2\int_0^\infty r_1^2 e^{-(2Zr_1/a_0)}\mathrm{d}r_1 \int_{r_1}^\infty r_2 e^{-(2Zr_2/a_0)}\mathrm{d}r_2 && r_{12}\text{の積分をした} \\
&= 2\int_0^\infty r_1^2 e^{-(2Zr_1/a_0)}\mathrm{d}r_1 \cdot \underbrace{\left[-\frac{r_2}{(2Z/a_0)}e^{-(2Zr_2/a_0)} - \frac{1}{(2Z/a_0)^2}e^{-(2Zr_2/a_0)}\right]_{r_1}^\infty}_{=\frac{e^{-(2Zr_1/a_0)}}{(2Z/a_0)^2}\left(\frac{2Z}{a_0}r_1+1\right)} && (\bigstar)\text{ 式より} \\
&= \frac{1}{2}\left(\frac{a_0}{Z}\right)^2 \int_0^\infty r_1^2 e^{-(4Zr_1/a_0)}\left(\frac{2Z}{a_0}r_1+1\right)\mathrm{d}r_1 && \text{整理した} \\
&= \left(\frac{a_0}{Z}\right)\underbrace{\int_0^\infty r_1^3 e^{-(4Zr_1/a_0)}\mathrm{d}r_1}_{=\frac{3!}{(4Z/a_0)^4}} + \frac{1}{2}\left(\frac{a_0}{Z}\right)^2 \underbrace{\int_0^\infty r_1^2 e^{-(4Zr_1/a_0)}\mathrm{d}r_1}_{=\frac{2!}{(4Z/a_0)^3}} && \text{分配した} \\
&= \left(\frac{a_0}{Z}\right)\frac{3!}{(4Z/a_0)^4} + \frac{1}{2}\left(\frac{a_0}{Z}\right)^2 \frac{2!}{(4Z/a_0)^3} && (\text{☆})\text{ 式より} \\
&= \left(\frac{a_0}{Z}\right)^5 \frac{10}{4^4} && \text{整理した} \qquad (10)
\end{aligned}$$

を得る。(10) 式を (9) 式に代入して整理すると，

$$\begin{aligned}
\int \varphi^* \frac{1}{r_{12}}\varphi \mathrm{d}v &= 8\left(\frac{Z}{a_0}\right)^6 \times 2 \times \left(\frac{a_0}{Z}\right)^5 \frac{10}{4^4} \\
&= \frac{5}{8}\left(\frac{Z}{a_0}\right) && \text{整理した} \qquad (11)
\end{aligned}$$

を得る。

**積分公式**

$$\int_0^\infty x^n e^{-ax}\mathrm{d}x = \frac{n!}{a^{n+1}} \qquad (\text{☆})$$

$$\int_m^n x e^{-ax}\mathrm{d}x = \left[-\frac{x}{a}e^{-ax} - \frac{1}{a^2}e^{-ax}\right]_m^n \qquad (\bigstar)$$