原子単位系

表 1: SI 単位系から原子単位系への変更

物理量	表式	SI 単位系での値
長さ	$a_0 \longrightarrow 1$	$5.291\ 772\ 108 \times 10^{-11}$ m
質量	$m_\mathrm{e} \longrightarrow 1$	$9.109\ 382\ 15 \times 10^{-31}$ kg
電荷	$e \longrightarrow 1$	$1.602\ 176\ 487 \times 10^{-19}$ C
角運動量	$\hbar \longrightarrow 1$	$1.054\ 571\ 68 \times 10^{-34}$ $\mathrm{J \cdot s}$
	$4\pi\epsilon_0 \longrightarrow 1$	$1.112\ 626\ 454 \times 10^{-10}$ $\mathrm{F \cdot m^{-1}}$
エネルギー	$-2E_\mathrm{1s} \longrightarrow 1$	$4.359\ 744 \times 10^{-18}$ J
速度	$\dfrac{\hbar}{m_\mathrm{e} a_0} \longrightarrow 1$	$2.187\ 691 \times 10^{6}$ $\mathrm{ms^{-1}}$
時間	$\dfrac{a_0}{\hbar / (m_\mathrm{e} a_0)} \longrightarrow 1$	$2.418\ 884 \times 10^{-17}$ s

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}\Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\ \text{(SI)} \qquad \longrightarrow \qquad \text{(a.u.)} \tag{1}$$

$$\psi_\mathrm{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}\ \text{(SI)} \qquad \longrightarrow \qquad \text{(a.u.)} \tag{2}$$

H_{aa} と H_{ab} の物理的意味

H_{aa} の評価

$$
\begin{aligned}
H_{\mathrm{aa}} &= \int \phi_{\mathrm{a}} \overbrace{\left[-\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r_{\mathrm{a}}} - \frac{1}{r_{\mathrm{b}}} + \frac{1}{R}\right]}^{\hat{H}} \phi_{\mathrm{a}} \mathrm{d}v \\
&= \int \phi_{\mathrm{a}} \underbrace{\left[-\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r_{\mathrm{a}}}\right] \phi_{\mathrm{a}}}_{=E_{1\mathrm{s}}\phi_{\mathrm{a}}} \mathrm{d}v - \int \frac{\phi_{\mathrm{a}}^2}{r_{\mathrm{b}}} \mathrm{d}v + \frac{1}{R}\int \phi_{\mathrm{a}}^2 \mathrm{d}v && \text{展開した} \\
&= E_{1\mathrm{s}} \int \phi_{\mathrm{a}}^2 \mathrm{d}v - E_{\mathrm{aa}} + \frac{1}{R}\int \phi_{\mathrm{a}}^2 \mathrm{d}v && E_{\mathrm{aa}} := \int \frac{\phi_{\mathrm{a}}^2}{r_{\mathrm{b}}} \mathrm{d}v \text{ と定義した} \\
&= E_{1\mathrm{s}} - E_{\mathrm{aa}} + \frac{1}{R} && \phi_{\mathrm{a}}\text{は規格化済み}
\end{aligned} \tag{3}
$$

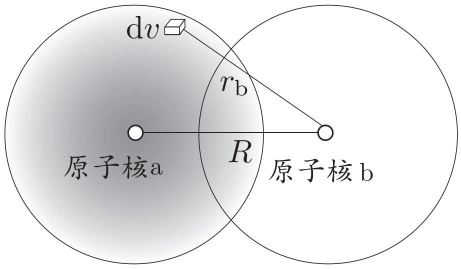

図 1: $-E_{\mathrm{aa}} = -\int \left(\phi_{\mathrm{a}}^2/r_{\mathrm{b}}\right) \mathrm{d}v$ は，ϕ_{a} にある電荷と核 b との Coulomb 相互作用エネルギーを表す。

H_{ab} の評価

$$
\begin{aligned}
H_{\mathrm{ab}} &= \int \phi_{\mathrm{a}} \overbrace{\left[-\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r_{\mathrm{b}}} - \frac{1}{r_{\mathrm{a}}} + \frac{1}{R}\right]}^{\hat{H}} \phi_{\mathrm{b}} \mathrm{d}v \\
&= \int \phi_{\mathrm{a}} \underbrace{\left[-\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r_{\mathrm{b}}}\right] \phi_{\mathrm{b}}}_{=E_{1\mathrm{s}}\phi_{\mathrm{b}}} \mathrm{d}v - \int \frac{\phi_{\mathrm{a}}\phi_{\mathrm{b}}}{r_{\mathrm{a}}} \mathrm{d}v + \frac{1}{R}\int \phi_{\mathrm{a}}\phi_{\mathrm{b}} \mathrm{d}v && \text{展開した} \\
&= E_{1\mathrm{s}} \int \phi_{\mathrm{a}}\phi_{\mathrm{b}} \mathrm{d}v - E_{\mathrm{ab}} + \frac{1}{R}\int \phi_{\mathrm{a}}\phi_{\mathrm{b}} \mathrm{d}v && E_{\mathrm{ab}} := \int \frac{\phi_{\mathrm{a}}\phi_{\mathrm{b}}}{r_{\mathrm{a}}} \mathrm{d}v \text{ と定義した} \\
&= E_{1\mathrm{s}} S_{\mathrm{ab}} - E_{\mathrm{ab}} + \frac{S_{\mathrm{ab}}}{R}
\end{aligned} \tag{4}
$$

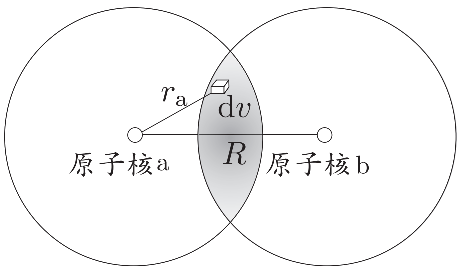

図 2: $-E_{\mathrm{ab}} = -\int \left(\phi_{\mathrm{a}}\phi_{\mathrm{b}}/r_{\mathrm{a}}\right) \mathrm{d}v$ は ϕ_{a} と ϕ_{b} の重なり電荷分布と核 a との Coulomb 相互作用エネルギーと解釈できる。

$\phi_{\mathrm{a}} = \dfrac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{\mathrm{a}}}$，$\phi_{\mathrm{b}} = \dfrac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{\mathrm{b}}}$ **とする。S_{ab}，H_{aa}，H_{ab} には R 依存性が残る**

$$\begin{cases} S_{\mathrm{ab}} = \left(1 + R + \dfrac{R^2}{3}\right) e^{-R} \\ H_{\mathrm{aa}} = -\dfrac{1}{2} + \left(\dfrac{1}{R} + 1\right) e^{-2R} \\ H_{\mathrm{ab}} = S_{\mathrm{ab}} \left(\dfrac{1}{R} - \dfrac{1}{2}\right) - (1+R) e^{-R} \end{cases} \tag{5}$$

$$\begin{cases} E_{\mathrm{aa}} = \dfrac{1}{R}\left[1 - (1+R) e^{-2R}\right] \\ E_{\mathrm{ab}} = (1+R) e^{-R} \end{cases} \tag{6}$$

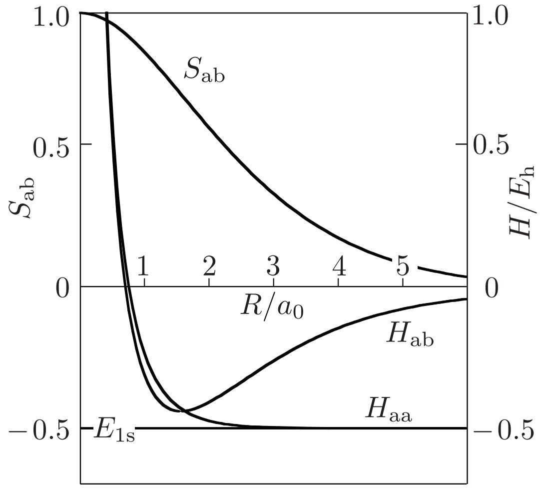

図 3: S_{ab}，H_{aa}，H_{ab} の R 依存性

E_g には極小が現れた

$$\varphi_{\mathrm{g}} = \frac{1}{\sqrt{2+2S_{\mathrm{ab}}}}(\phi_{\mathrm{a}} + \phi_{\mathrm{b}}) \qquad E_{\mathrm{g}} = E_{1\mathrm{s}} + \frac{1}{R} - \frac{E_{\mathrm{aa}} + E_{\mathrm{ab}}}{1 + S_{\mathrm{ab}}} \tag{7}$$

$$\varphi_{\mathrm{u}} = \frac{1}{\sqrt{2-2S_{\mathrm{ab}}}}(\phi_{\mathrm{a}} - \phi_{\mathrm{b}}) \qquad E_{\mathrm{u}} = E_{1\mathrm{s}} + \frac{1}{R} - \frac{E_{\mathrm{aa}} - E_{\mathrm{ab}}}{1 - S_{\mathrm{ab}}} \tag{8}$$

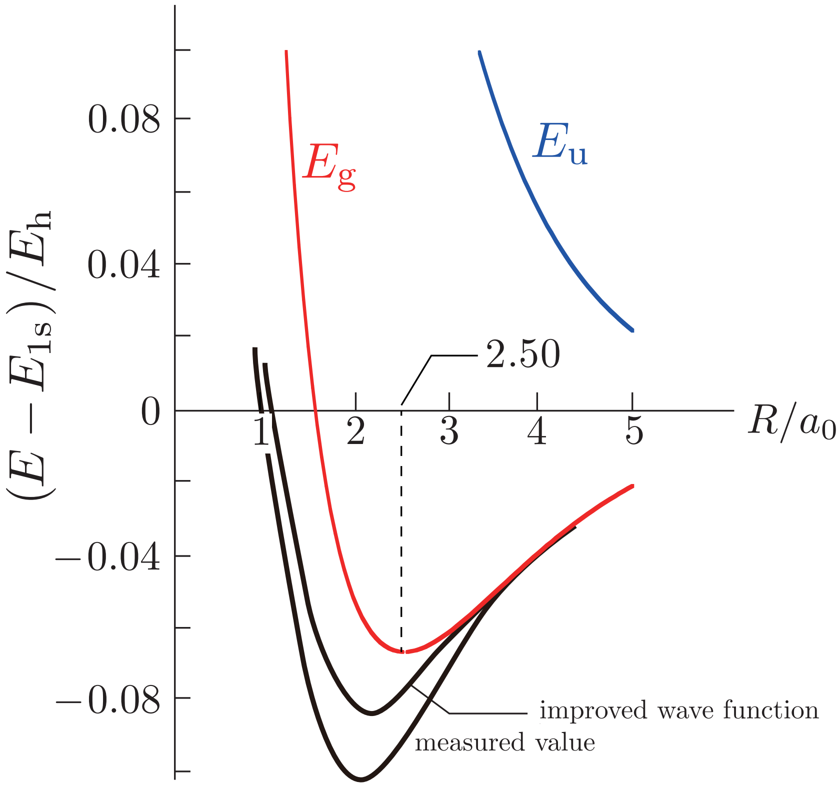

図 4: 水素分子イオンのエネルギー E_{u}，E_{g}，波動関数を改良した結果，そして実験値：E_{u}，E_{g} は数値計算の結果をプロットしたものである。

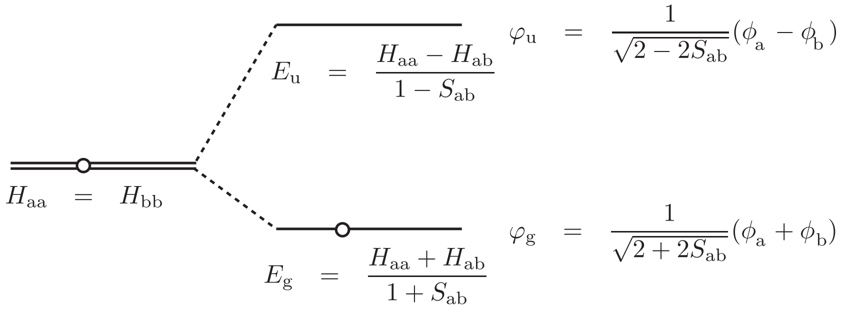

図 5: 水素分子イオンの結合性軌道 φ_g と反結合性軌道 φ_u のエネルギー準位

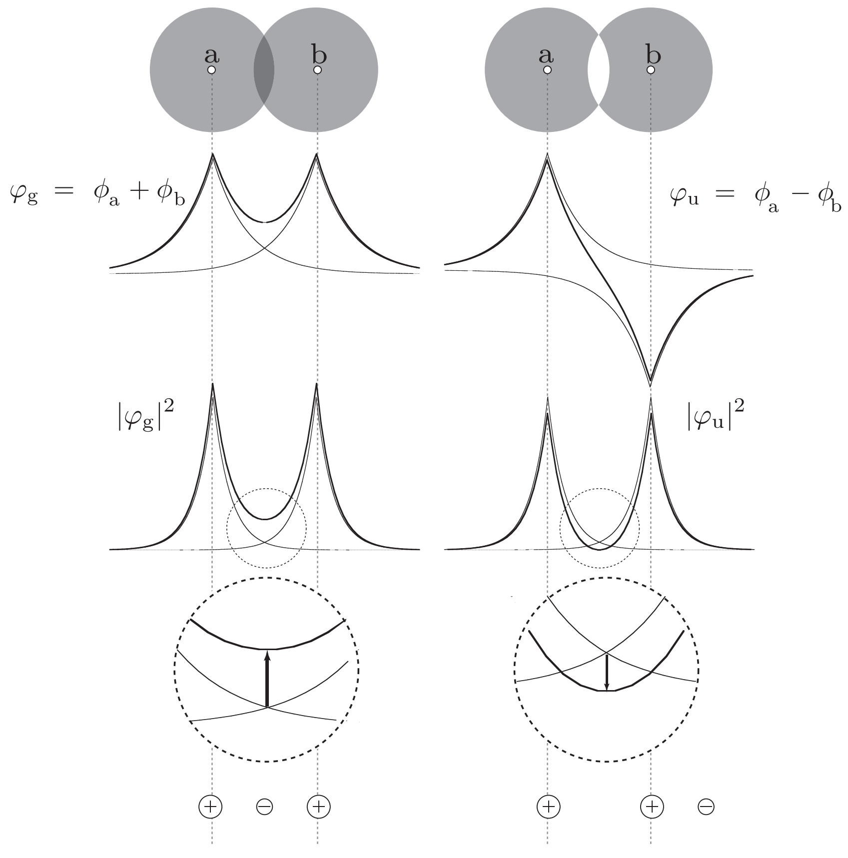

図 6: 水素分子イオンの結合性軌道 φ_g と反結合性軌道 φ_u における電子密度分布の重ね合わせ効果：単に原子が 2 つならんだ状態に比べて，$|\varphi_g|^2$ は原子間で電子密度の増加がみられるのに対し，$|\varphi_u|^2$ では原子間で電子密度の低下がみられる。原子間における電子密度の増大は，原子核にある正電荷どうしの斥力を弱め，原子どうしを強く引きつける作用を持つ。

楕円体座標

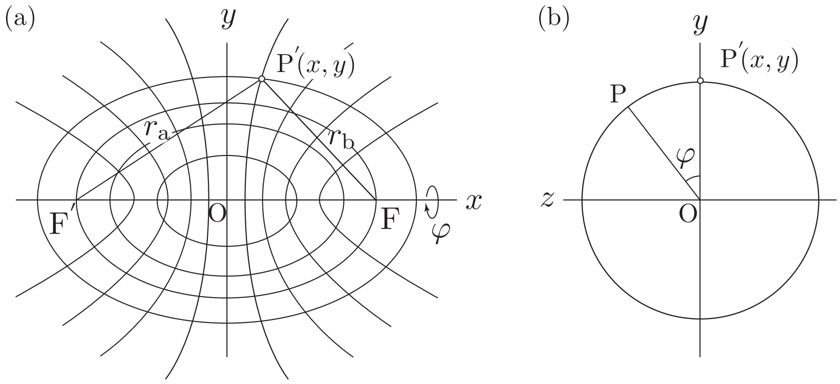

図 7: (a)$\mathrm{P}'(x,y)$ を焦点 F' と F からの距離 r_{a} と r_{b} で表すことができる。しかし，焦点の位置を指定しないと r_{a} と r_{b} の値が意味をなさないから，楕円体座標では r_{a}，r_{b}，a を用いて $\xi := (r_{\mathrm{a}}+r_{\mathrm{b}})/2a$，$\eta := (r_{\mathrm{a}}-r_{\mathrm{b}})/2a$ で定義される ξ, η と x 軸に関する回転角度 φ で座標を指定する。(a) は xy 面を正面から見た図で，(b) は x 軸の正方向から見た図である。分子軌道についての計算で楕円体座標を用いるのは，2 つの焦点に原子を配置すれば 2 原子分子について考えやすいからである。この場合，原子間距離を R とおくのが普通なので，$2a = R$ とする。

$$\xi := \frac{r_{\mathrm{a}}+r_{\mathrm{b}}}{R} \quad (1 \leq \xi \leq \infty) \tag{9}$$

$$\eta := \frac{r_{\mathrm{a}}-r_{\mathrm{b}}}{R} \quad (-1 \leq \eta \leq 1) \tag{10}$$

$$\varphi \ : \ x \text{ 軸のまわりの回転角度} \quad (0 \leq \varphi \leq 2\pi) \tag{11}$$

$$x = \pm\frac{R}{2}\xi\eta \tag{12}$$

$$y = \pm\frac{R}{2}\sqrt{(\xi^2-1)(1-\eta^2)}\cos\varphi \tag{13}$$

$$z = \pm\frac{R}{2}\sqrt{(\xi^2-1)(1-\eta^2)}\sin\varphi \tag{14}$$

$$\mathrm{d}v = \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z \quad \xrightarrow{\text{楕円体座標に変換すると}} \quad \mathrm{d}v = \frac{R^3}{8}\left(\xi^2-\eta^2\right)\mathrm{d}\xi\mathrm{d}\eta\mathrm{d}\varphi \tag{15}$$

積分変数の変換

$f(x,y,z)$ の重積分 $\iiint_A f(x,y,z)\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$ は $x=x(\xi,\eta,\varphi)$, $y=y(\xi,\eta,\varphi)$, $z=z(\xi,\eta,\varphi)$ への座標変換を考える場合，次のように書き換えられる。

$$\iiint_A f(x,y,z)\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z \quad = \quad \iiint_B g(\xi,\eta,\varphi)|J(\xi,\eta,\varphi)|\mathrm{d}\xi\mathrm{d}\eta\mathrm{d}\varphi \tag{16}$$

ただし，変数変換をして f を表したものを $g(\xi,\eta,\varphi)=f(x(\xi,\eta,\varphi),y(\xi,\eta,\varphi),z(\xi,\eta,\varphi))$ と書いた。ここで $J(\xi,\eta,\varphi)$ は**ヤコビアン**とよばれる行列式で，次式で定義される。

$$J(\xi,\eta,\varphi) \quad := \quad \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial \xi} & \frac{\partial x}{\partial \eta} & \frac{\partial x}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial y}{\partial \xi} & \frac{\partial y}{\partial \eta} & \frac{\partial y}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial z}{\partial \xi} & \frac{\partial z}{\partial \eta} & \frac{\partial z}{\partial \varphi} \end{vmatrix} \tag{17}$$

例：直交座標から極座標

直交座標と極座標では

$$x \quad = \quad r\sin\theta\cos\phi \qquad y=r\sin\theta\sin\phi \qquad z=r\cos\theta$$

の関係があるから，ヤコビアンの成分は,

$$\begin{aligned} &\frac{\partial x}{\partial r}=\sin\theta\cos\phi \quad \frac{\partial x}{\partial \theta}=r\cos\theta\cos\phi \quad \frac{\partial x}{\partial \phi}=-r\sin\theta\sin\phi \\ &\frac{\partial y}{\partial r}=\sin\theta\sin\phi \quad \frac{\partial y}{\partial \theta}=r\cos\theta\sin\phi \quad \frac{\partial y}{\partial \phi}=r\sin\theta\cos\phi \\ &\frac{\partial z}{\partial r}=\cos\theta \qquad\quad \frac{\partial z}{\partial \theta}=-r\sin\theta \qquad\quad \frac{\partial z}{\partial \phi}=0 \end{aligned} \tag{18}$$

となる。これを (17) 式に代入すれば，J は次のように計算できる。

$$\begin{aligned} J(r,\theta,\phi) \quad &:= \quad \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial r} & \frac{\partial x}{\partial \theta} & \frac{\partial x}{\partial \phi} \\ \frac{\partial y}{\partial r} & \frac{\partial y}{\partial \theta} & \frac{\partial y}{\partial \phi} \\ \frac{\partial z}{\partial r} & \frac{\partial z}{\partial \theta} & \frac{\partial z}{\partial \phi} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \sin\theta\cos\phi & r\cos\theta\cos\phi & -r\sin\theta\sin\phi \\ \sin\theta\sin\phi & r\cos\theta\sin\phi & r\sin\theta\cos\phi \\ \cos\theta & -r\sin\theta & 0 \end{vmatrix} \\ &= \quad -r\sin\theta\sin\phi \begin{vmatrix} \sin\theta\sin\phi & r\cos\theta\sin\phi \\ \cos\theta & -r\sin\theta \end{vmatrix} - r\sin\theta\cos\phi \begin{vmatrix} \sin\theta\cos\phi & r\cos\theta\cos\phi \\ \cos\theta & -r\sin\theta \end{vmatrix} \\ &= \quad -r\sin\theta\sin\phi \underbrace{\left(-r\sin^2\theta\sin\phi - r\cos^2\theta\sin\phi\right)}_{-r\sin\phi\underbrace{(\sin^2\theta+\cos^2\theta)}_{=1}} -r\sin\theta\cos\phi \underbrace{\left(-r\sin^2\theta\cos\phi - r\cos^2\theta\cos\phi\right)}_{-r\cos\phi\underbrace{(\sin^2\theta+\cos^2\theta)}_{=1}} \\ &= \quad r^2\sin\theta\sin^2\phi + r^2\sin\theta\cos^2\phi \\ &= \quad r^2\sin\theta \end{aligned} \tag{19}$$

すなわち，$|J|=r^2\sin\theta$ を得る。

直交座標から極座標への変換

$$\mathrm{d}v=\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z \quad \xrightarrow{\text{極座標に変換すると}} \quad \mathrm{d}v=r^2\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi\mathrm{d}r \tag{20}$$

例：直交座標から楕円体座標

$$
\begin{aligned}
&\frac{\partial x}{\partial \xi} = \pm\frac{R}{2}\eta & &\frac{\partial x}{\partial \eta} = \pm\frac{R}{2}\xi & &\frac{\partial x}{\partial \varphi} = 0 \\
&\frac{\partial y}{\partial \xi} = \pm\frac{R}{2}\frac{\sqrt{1-\eta^2}}{\sqrt{\xi^2-1}}\xi\cos\varphi & &\frac{\partial y}{\partial \eta} = \mp\frac{R}{2}\frac{\sqrt{\xi^2-1}}{\sqrt{1-\eta^2}}\eta\cos\varphi & &\frac{\partial y}{\partial \varphi} = \mp\frac{R}{2}\sqrt{(\xi^2-1)(1-\eta^2)}\sin\varphi \\
&\frac{\partial z}{\partial \xi} = \pm\frac{R}{2}\frac{\sqrt{1-\eta^2}}{\sqrt{\xi^2-1}}\xi\sin\varphi & &\frac{\partial z}{\partial \eta} = \mp\frac{R}{2}\frac{\sqrt{\xi^2-1}}{\sqrt{1-\eta^2}}\eta\sin\varphi & &\frac{\partial z}{\partial \varphi} = \pm\frac{R}{2}\sqrt{(\xi^2-1)(1-\eta^2)}\cos\varphi
\end{aligned}
\tag{21}
$$

上の符号で計算する。まずは，3 行 3 列の行列式を 1 行目で余因子展開する。

$$
\begin{aligned}
J(\xi,\eta,\varphi) &:= \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial \xi} & \frac{\partial x}{\partial \eta} & \frac{\partial x}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial y}{\partial \xi} & \frac{\partial y}{\partial \eta} & \frac{\partial y}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial z}{\partial \xi} & \frac{\partial z}{\partial \eta} & \frac{\partial z}{\partial \varphi} \end{vmatrix} \\
&= \underbrace{\frac{\partial x}{\partial \xi}\begin{vmatrix} \frac{\partial y}{\partial \eta} & \frac{\partial y}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial z}{\partial \eta} & \frac{\partial z}{\partial \varphi} \end{vmatrix}}_{=A} - \underbrace{\frac{\partial x}{\partial \eta}\begin{vmatrix} \frac{\partial y}{\partial \xi} & \frac{\partial y}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial z}{\partial \xi} & \frac{\partial z}{\partial \varphi} \end{vmatrix}}_{=B} + \underbrace{\frac{\partial x}{\partial \varphi}\begin{vmatrix} \frac{\partial y}{\partial \xi} & \frac{\partial y}{\partial \eta} \\ \frac{\partial z}{\partial \xi} & \frac{\partial z}{\partial \eta} \end{vmatrix}}_{=C}
\end{aligned}
\tag{22}
$$

上の式で定義した A，B，C は次のように計算される。

$$
\begin{aligned}
A &= \frac{R}{2}\eta \times \left(-\frac{R}{2}\frac{\sqrt{\xi^2-1}}{\cancel{\sqrt{1-\eta^2}}}\eta\cos\varphi\frac{R}{2}\sqrt{(\xi^2-1)\cancel{(1-\eta^2)}}\cos\varphi - \frac{R}{2}\sqrt{(\xi^2-1)\cancel{(1-\eta^2)}}\sin\varphi\frac{R}{2}\frac{\sqrt{\xi^2-1}}{\cancel{\sqrt{1-\eta^2}}}\eta\sin\varphi \right) \\
&= -\frac{R^3}{8}\eta^2\left((\xi^2-1)\cos^2\varphi + (\xi^2-1)\sin^2\varphi\right) \\
&= -\frac{R^3}{8}\eta^2(\xi^2-1)
\end{aligned}
\tag{23}
$$

$$
\begin{aligned}
B &= \frac{R}{2}\xi \times \left(\frac{R}{2}\frac{\sqrt{1-\eta^2}}{\cancel{\sqrt{\xi^2-1}}}\xi\cos\varphi\frac{R}{2}\sqrt{\cancel{(\xi^2-1)}(1-\eta^2)}\cos\varphi + \frac{R}{2}\sqrt{\cancel{(\xi^2-1)}(1-\eta^2)}\sin\varphi\frac{R}{2}\frac{\sqrt{1-\eta^2}}{\cancel{\sqrt{\xi^2-1}}}\xi\sin\varphi \right) \\
&= \frac{R^3}{8}\xi^2\left((1-\eta^2)\cos^2\varphi + (1-\eta^2)\sin^2\varphi\right) \\
&= \frac{R^3}{8}\xi^2(1-\eta^2)
\end{aligned}
\tag{24}
$$

$$
C = 0
\tag{25}
$$

以上より，J は次のように表される。

$$
\begin{aligned}
J &= -\frac{R^3}{8}\eta^2(\xi^2-1) - \frac{R^3}{8}\xi^2(1-\eta^2) + 0 \\
&= \frac{R^3}{8}(\cancel{-\eta^2\xi^2} + \eta^2 - \xi^2 + \cancel{\xi^2\eta^2}) \\
&= \frac{R^3}{8}(\eta^2 - \xi^2)
\end{aligned}
\tag{26}
$$

絶対値のとり方についてはテキスト 224 頁の脚注*12 を参照せよ。