

科目名	学年	番号	学籍番号	氏名
量子化学 第6回	3			

全問解答し，答え合わせ（自己採点）をして提出せよ。

授業時間外の学習時間： _____ 時間 _____ 分

[1] 「詳解 量子化学の基礎」の13章と14章（213頁～226頁）を読みなさい。

[2] 次の書き換えで，原子単位系に変換できる。

- 長さ : a_0 (Bohr 半径) $\rightarrow 1$
- 質量 : m_e (電子の質量) $\rightarrow 1$
- 電荷 : e (単位電荷) $\rightarrow 1$
- 角運動量 : \hbar (換算 Planck 定数) $\rightarrow 1$

ところで， $m_e \rightarrow 1$ ， $e \rightarrow 1$ ， $\hbar \rightarrow 1$ の3つだけを用いて Bohr 半径 a_0 がいくつになるかを見てみると，

$$\begin{aligned}
 a_0 &= \frac{\epsilon_0 \hbar^2}{\pi m_e e^2} \quad (\text{Bohr 半径の定義}) \\
 &= \frac{4\pi\epsilon_0 \overbrace{(2\pi\hbar)^2}^{=h}}{4\pi \underbrace{\pi m_e e^2}_{=e^2}} = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \\
 &= \boxed{\hspace{2cm}} \quad (\text{a) 文字式，整理して}
 \end{aligned}$$

を得る。原子単位系の定義より $a_0 = 1$ であるから，

$$\boxed{\hspace{1cm}} \text{ (a) 再出} = 1 \text{ を得る。}$$

[3] 原子単位系で水素原子の基底状態のエネルギー $E_{1s} = -m_e e^4 / (8\epsilon_0^2 \hbar^2)$ がいくつになるかを見ると，

$$\begin{aligned}
 E_{1s} &= -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2} \quad (\text{SI 単位での表記}) \\
 &= -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 (2\pi\hbar)^2} = -\frac{m_e e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \\
 &\xrightarrow{\text{原子単位系に変換すると}} \boxed{\hspace{2cm}} \quad (\text{b) 文字式，整理して}
 \end{aligned}$$

となる。そこで，原子単位系ではエネルギーの単位を「水素原子の基底状態のエネルギーの絶対値の2倍」として，これを $\boxed{\hspace{1cm}} \text{ (c)}$ とよぶ。記号は $\boxed{\hspace{1cm}} \text{ (d)}$ を使う。

[4] 次に示したハミルトニアンと波動関数を原子単位系で書き直せ。

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

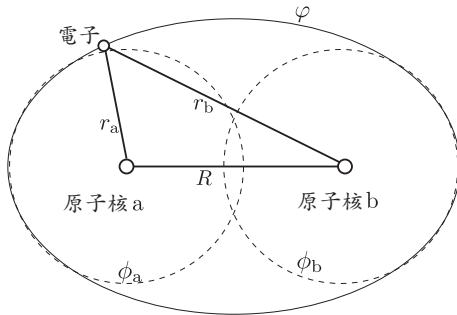
原子単位系に変換すると \rightarrow $\boxed{\hspace{2cm}} \text{ (e)}$

$$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$$

原子単位系に変換すると \rightarrow $\boxed{\hspace{2cm}} \text{ (f)}$

これ以降、このプリントでは「水素分子イオン H_2^+ 」について考える。

- [5] 水素分子イオンを構成する 2 つの原子を a, b とし、これらは距離 R を隔てて位置するとする。また、原子核 a, b と電子の距離を r_a, r_b とする。



水素分子イオンでは 2 つの原子核のまわりに電子が存在する。ここで、電子の軌道を φ とすると、この φ のように、分子全体に広がった電子軌道を分子軌道ぶんしきどう、もしくは Molecular Orbital の頭文字をとって (g) という。また、水素分子イオンのような系で電子の運動を考えると、原子核を静止させて扱う方法を (h) 人名 近似とよぶ。これは断熱だんねつしんじ近似ともよばれる。

- [6] 水素分子イオンのハミルトニアンは、

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (1)$$

と書ける。これを原子単位系で書くと、

$$\hat{H} = \boxed{\text{(i)}} \quad (2)$$

となる。断熱近似の下で得られる電子のエネルギーには原子核間距離がパラメータとして残っており、(j) ポテンシャルとよばれる。

電子は分子全体に広がった分子軌道に沿って運動するが、電子が核 a の近くにあるときは、電子に働く力はおもに核 a からの (k) 力であり、波動関数は水素原子の波動関数 ϕ_a に似ていると考えられる。また、電子が核 b の近くにあるときは、同じ理由で水素原子の波動関数 ϕ_b に似ていると考えられる。この推測を根拠にすれば、原子軌道の線形

結合で分子やイオンの軌道を表現することができそうだ。そこで、水素分子イオンの波動関数を

$$\varphi = c_a \phi_a + c_b \phi_b \quad (3)$$

で表すことにしよう。このように、原子軌道の線形結合で分子の軌道を表現する手法を (l)

- MO 近似という (Linear Combination of Atomic Orbital - Molecular Orbital の略) 。この (l) 再出 で表現した φ を試行関数として、水素分子イオンの波動関数を求めるには、Ritz の変分法を用いればよい。

- [7] Ritz の変分法によりエネルギー表式を求める。永年方程式は次のようになる。

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - E_\varphi S_{aa} & H_{ab} - E_\varphi S_{ab} \\ H_{ba} - E_\varphi S_{ba} & H_{bb} - E_\varphi S_{bb} \end{vmatrix} = 0 \quad (4)$$

ところで、(3) 式の ϕ_a と ϕ_b は水素原子の波動関数なので、これらはすでに規格化されている。つまり、 $S_{aa} = S_{bb} = 1$ である。すると、永年方程式は少し簡単になって、次のように表すことができる。

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - E_\varphi & H_{ab} - E_\varphi S_{ab} \\ H_{ba} - E_\varphi S_{ba} & H_{bb} - E_\varphi \end{vmatrix} = 0 \quad (5)$$

また、 ϕ_a と ϕ_b は実関数であり、さらに、

$$\begin{cases} H_{aa} = H_{bb} & \text{等核 2 原子分子だから} \\ S_{ab} = \int \phi_a \phi_b d\tau = \int \phi_b \phi_a d\tau = S_{ba} \\ & \text{積はかける順番によらない (6)} \\ H_{ab} = \int \phi_a \hat{H} \phi_b d\tau = H_{ba} \\ & \hat{H} \text{ は Hermite 演算子だから} \end{cases}$$

であることを考慮すれば、永年方程式は、

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - E_\varphi & H_{ab} - E_\varphi S_{ab} \\ \boxed{\text{(m)}} & \boxed{\text{(n)}} \end{vmatrix} = 0 \quad (7)$$

と簡単化できる。これを展開して E_φ について整理すれば、目的としていたエネルギー表式を得ること

ができる。

$$(H_{aa} - E_\varphi)^2 - (H_{ab} - E_\varphi S_{ab})^2 = 0$$

$$\xrightarrow{E_\varphi \text{ について整理すると}} E_\varphi = \boxed{\text{(o)}} \quad (8)$$

[8] 波動関数に含まれる係数 c_a と c_b を決定する。この作業には、永年方程式を作る基になった連立方程式に立ち返る必要がある。

$$\begin{cases} \boxed{\text{(p)}} c_a + \boxed{\text{(q)}} c_b = 0 \\ (H_{ab} - E_\varphi S_{ab}) c_a + (H_{aa} - E_\varphi) c_b = 0 \end{cases} \quad (9)$$

(9) 上式より、係数比 c_a/c_b は次のように表される。

$$\frac{c_a}{c_b} = -\frac{H_{ab} - E_\varphi S_{ab}}{H_{aa} - E_\varphi} \quad (9) \text{ 式より}$$

$$= -\frac{H_{ab} - \left(\frac{H_{aa} \pm H_{ab}}{1 \pm S_{ab}}\right) S_{ab}}{H_{aa} - \left(\frac{H_{aa} \pm H_{ab}}{1 \pm S_{ab}}\right)} \quad (8) \text{ 式を代入した}$$

$$= \boxed{\text{(r)}} \quad \text{計算した} \quad (10)$$

(9) 下式を用いても同じ関係を得る。これより波動関数は、

$$\varphi = c_a (\phi_a \pm \phi_b) \quad (11)$$

となる。次に、波動関数の規格化条件によって係数の絶対値を決める。

$$\int |\varphi|^2 dv = |c_a|^2 \left(\underbrace{\int \phi_a^2 dv}_{=1} + \underbrace{\int \phi_b^2 dv}_{=1} \pm 2 \underbrace{\int \phi_a \phi_b dv}_{S_{ab}} \right)$$

$$= |c_a|^2 \left(\boxed{\text{(s)}} \right) \quad \text{計算した}$$

$$= 1 \quad \text{規格化条件より}$$

$$|c_a| = \frac{1}{\sqrt{\boxed{\text{(s) 再出}}}} \quad |c_a| \text{ について整理した} \quad (12)$$

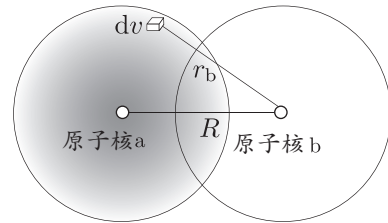
以上より、水素分子イオンの波動関数とエネルギーが以下のように求まった。

$$\begin{cases} \varphi_g = \frac{1}{\sqrt{2+2S_{ab}}} (\phi_a + \phi_b) & E_g = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S_{ab}} \\ \varphi_u = \frac{1}{\sqrt{2-2S_{ab}}} (\phi_a - \phi_b) & E_u = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S_{ab}} \end{cases} \quad (13)$$

ここで、波動関数 ϕ やエネルギー E の右下につけた g と u は、gerade と $\boxed{\text{(t)}}$ の頭文字で、 ϕ が偶関数か奇関数かを表す。

[9] H_{aa} を丁寧に書き下すと、次のように変形できる。

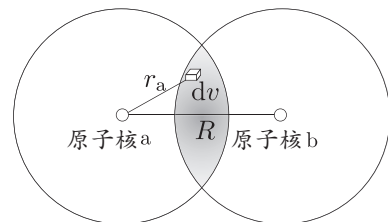
$$\begin{aligned} H_{aa} &= \int \phi_a \left[-\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \right] \phi_a dv \\ &= \int \phi_a \underbrace{\left[-\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r_a} \right]}_{=E_{1s} \phi_a} \phi_a dv - \underbrace{\int \frac{\phi_a^2}{r_b} dv}_{:=E_{aa}} + \frac{1}{R} \int \phi_a^2 dv \\ &= E_{1s} \int \phi_a^2 dv - E_{aa} + \frac{1}{R} \int \phi_a^2 dv \\ &= E_{1s} - E_{aa} + \frac{1}{R} \end{aligned} \quad (14)$$



2行目から3行目への変形では、水素原子 a の固有方程式: $((-1/2)\Delta - 1/r_a) \phi_a = E_{1s} \phi_a$ を用いた。また、最終表式中の E_{1s} と $1/R$ は、水素原子の 1s 軌道のエネルギーと原子核間の Coulomb 反発エネルギーを表す。式中で定義した $-E_{aa}$ は、 ϕ_a における dv 部分の電荷 $-\phi_a^2 dv$ と核 b の正電荷との $\boxed{\text{(u)}}$ 相互作用エネルギーを空間全体に積分したものであるから、 ϕ_a にある電荷と核 b との $\boxed{\text{(u) 再出}}$ 相互作用エネルギーと解釈できる。

[10] H_{ab} を丁寧に書き下すと、次のようになる。

$$\begin{aligned} H_{ab} &= \int \phi_a \left[-\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r_b} - \frac{1}{r_a} + \frac{1}{R} \right] \phi_b dv \\ &= \int \phi_a \underbrace{\left[-\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r_b} \right]}_{=E_{1s} \phi_b} \phi_b dv - \underbrace{\int \frac{\phi_a \phi_b}{r_a} dv}_{:=E_{ab}} + \frac{1}{R} \int \phi_a \phi_b dv \\ &= E_{1s} \int \phi_a \phi_b dv - E_{ab} + \frac{1}{R} \int \phi_a \phi_b dv \\ &= E_{1s} S_{ab} - E_{ab} + \frac{S_{ab}}{R} \end{aligned} \quad (15)$$



式中で定義した $-E_{ab}$ も $-E_{aa}$ と同じように解釈できる。すなわち、 ϕ_a と ϕ_b が重なっている部分の電荷 $-\phi_a\phi_b dv$ と核 a の電荷との Coulomb 相互作用エネルギーを空間全体に積分したもので、すなわち、 ϕ_a と ϕ_b の (v) 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。

- [11] H_{aa} と H_{ab} の核間距離依存性を評価するためには E_{aa} , E_{ab} , S_{ab} の評価が必要である。水素分子イオンの基底状態を考えるためには、 ϕ_a, ϕ_b として水素原子の 1s 軌道: $\Psi = \pi^{-1/2}e^{-r}$ (a.u.) を用いてこれらを計算すればよい。その結果、

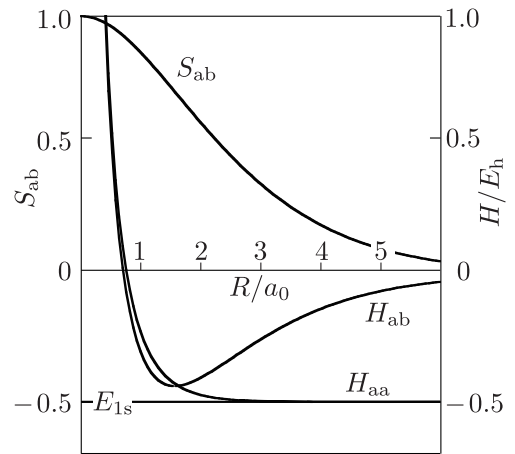
$$\begin{cases} S_{ab} = \left(1 + R + \frac{R^2}{3}\right) e^{-R} \\ E_{aa} = \frac{1}{R} [1 - (1 + R)e^{-2R}] \\ E_{ab} = (1 + R)e^{-R} \end{cases} \quad (16)$$

を得る。この積分の計算については省略する。これらを (14) 式と (15) 式に代入すると、 H_{aa} と H_{ab} の R 依存性が次式のように得られる¹。

$$\begin{cases} H_{aa} = -\frac{1}{2} + \left(\frac{1}{R} + 1\right) e^{-2R} \\ H_{ab} = \input{text} \quad (w) \end{cases} \quad (17)$$

H_{aa} , H_{ab} と S_{ab} の R 依存性を次図にプロットした。

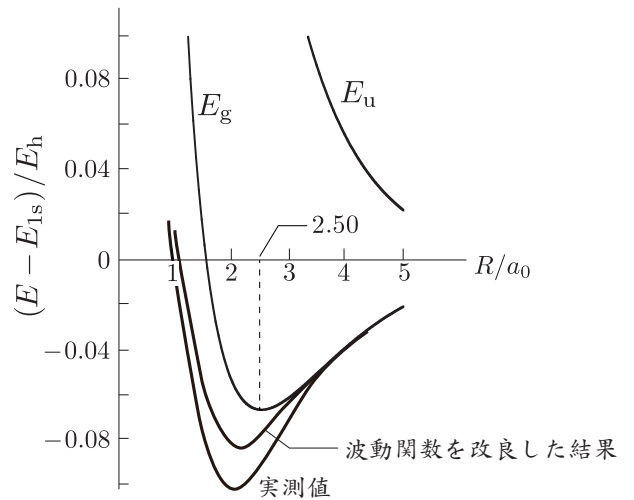
図によると、 $R > a_0$ で $H_{ab} < 0$ となり、 R の全範囲で $S_{ab} > 0$ となる。(13) 式で $S_{ab} > 0$ と $H_{ab} < 0$ を考慮すれば、 $E_g < E_u$ であることがわかる。また、簡単化のため S_{ab} の寄与を無視すれば、 H_{ab} の大きさが E_g のエネルギーの低さを決定する。すぐあとで、 E_g に対応する波動関数 φ_g が水素分子イオンの結合を担う (x) 軌道であることを示すが、この結合性軌道の安定化の程度を決定するのが H_{ab} であると言える。こういう理由から、 H_{ab} は (y) 積分とよばれる。



- [12] (14) 式と (15) 式を (13) 式に代入すると、次式を得る。

$$\begin{aligned} E_g &= \frac{1}{1 + S_{ab}} \left[E_{1s} (1 + S_{ab}) - (E_{aa} + E_{ab}) + \frac{1}{R} (1 + S_{ab}) \right] \\ &= E_{1s} + \frac{1}{R} - \frac{E_{aa} + E_{ab}}{1 + S_{ab}} \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} E_u &= \frac{1}{1 - S_{ab}} \left[E_{1s} (1 - S_{ab}) - (E_{aa} - E_{ab}) + \frac{1}{R} (1 - S_{ab}) \right] \\ &= E_{1s} + \frac{1}{R} - \frac{E_{aa} - E_{ab}}{1 - S_{ab}} \end{aligned} \quad (19)$$



さらに、(16) 式を (18) 式と (19) 式に代入し、 E_g と E_u の R 依存性を計算した結果を上図に示す。 E_u は $R \rightarrow 0$ でエネルギーが単調に増加するのに対し、 E_g は $R/a_0 = 2.50$ で極小を示す。これは、 $R/a_0 = 2.50$ 、すなわち、 $R = 0.132$ nm で安定な水素分子イオンを形成することを意味する。この距離を (z) とよび、 R_e で表す。 E_g と E_u は R をパラメータとして含む断熱ポテンシャルであるが、 E の R 依存性から分子やイオンの平衡原子間距離を推定できる。

¹原子単位系では $E_{1s} = -1/2$ であることを用いる。これは、 (b) の答だ.....

もっと簡単に，ある特定の原子間距離で E_u と E_g の大きさを比べたものが次図である。左側に電子が核 a もしくは核 b に局在化しているときのエネルギー準位 $H_{aa}(=H_{bb})$ も示してある。これは，電子が原子核 a と b で「共有」されて MO を形成すると， H_{aa} と H_{bb} の縮重が解けて，一方は安定な準位 E_g を形成し，もう一方は不安定な準位 E_u を形成することを表している。より安定な準位 E_g を電子が占めると結合が形成されるので， E_g に対応する φ_g を (x) 再出 軌道という。これとは逆に，不安定化された準位 ϕ_u を電子が占めると分子は解離する

ので， φ_u を (α) 軌道という。

$$\begin{aligned}
 \varphi_u &= \frac{1}{\sqrt{2-2S_{ab}}}(\phi_a - \phi_b) \\
 E_u &= \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S_{ab}} \\
 H_{aa} &= H_{bb} \\
 E_g &= \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S_{ab}} \\
 \varphi_g &= \frac{1}{\sqrt{2+2S_{ab}}}(\phi_a + \phi_b)
 \end{aligned}$$

- [13] 直交座標と極座標の対応は， $x = r \sin \theta \cos \phi$ ， $y = r \sin \theta \sin \phi$ ， $z = r \cos \theta$ で与えられる。直交座標での積分を極座標での積分に書き換える際のヤコビアンを計算せよ。ただし，ヤコビアン $J(r, \theta, \phi)$ は次式で定義される。

$$J(r, \theta, \phi) := \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial r} & \frac{\partial x}{\partial \theta} & \frac{\partial x}{\partial \phi} \\ \frac{\partial y}{\partial r} & \frac{\partial y}{\partial \theta} & \frac{\partial y}{\partial \phi} \\ \frac{\partial z}{\partial r} & \frac{\partial z}{\partial \theta} & \frac{\partial z}{\partial \phi} \end{vmatrix} \tag{20}$$

[14] 重なり積分は $S_{ab} = \int \phi_a \phi_b dv$ で定義さる。ここで $\phi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}$ (原子単位) として重なり積分を楕円体座標で計算しなさい。ただし、楕円体座標では、次のように定義される (ξ, η, φ) のセットで座標を表す。

$$\xi := \frac{r_a + r_b}{R} \quad (1 \leq \xi \leq \infty) \quad (21)$$

$$\eta := \frac{r_a - r_b}{R} \quad (-1 \leq \eta \leq 1) \quad (22)$$

$$\varphi : x \text{ 軸のまわりの回転角度} \quad (0 \leq \varphi \leq 2\pi) \quad (23)$$

また、楕円体座標系では積分素片は次式で表される。

$$dv = dx dy dz = \frac{R^3}{8} (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\varphi \quad (24)$$

計算にあたり、次式は公式として証明なしで用いてよい。

$$\int x^n e^{ax} dx = \frac{x^n e^{ax}}{a} - \frac{n}{a} \int x^{n-1} e^{ax} dx \quad (25)$$

$$\int x e^{ax} dx = \frac{e^{ax}}{a^2} (ax - 1) \quad (26)$$

解答

- [1] なし
- [2] (a) : $4\pi\epsilon_0$
- [3] (b) : $-1/2$ (c) : ハートリー (d) : E_h
- [4] (e) : $\hat{H} = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r}$ (f) : $\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r}$
- [5] (g) : MO (h) : Born–Oppenheimer (ボルン – オッペンハイマー)
- [6] (i) : $-\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R}$ (j) : 断熱 (k) : Coulomb (クーロン) (l) : LCAO
- [7] (m) : $H_{ab} - E_\varphi S_{ab}$ (n) : $H_{aa} - E_\varphi$ (o) : $\frac{H_{aa} \pm H_{ab}}{1 \pm S_{ab}}$
- [8] (p) : $H_{aa} - E_\varphi$ (q) : $H_{ab} - E_\varphi S_{ab}$ (r) : ± 1 (s) : $2 \pm 2S_{ab}$ (t) : ungerade
- [9] (u) : Coulomb (クーロン)
- [10] (v) : 重なり
- [11] (w) : $e^{-R} \left(-\frac{1}{2} - \frac{7}{6}R - \frac{R^2}{6} + \frac{1}{R} \right)$ (x) : 結合性 (y) : 結合
- [12] (z) : 平衡核間距離 (α) : 反結合性
- [13] 直交座標と極座標では

$$x = r \sin \theta \cos \phi \quad y = r \sin \theta \sin \phi \quad z = r \cos \theta \quad (27)$$

の関係があるから，ヤコビアン成分は，

$$\begin{aligned} \frac{\partial x}{\partial r} &= \sin \theta \cos \phi & \frac{\partial x}{\partial \theta} &= r \cos \theta \cos \phi & \frac{\partial x}{\partial \phi} &= -r \sin \theta \sin \phi \\ \frac{\partial y}{\partial r} &= \sin \theta \sin \phi & \frac{\partial y}{\partial \theta} &= r \cos \theta \sin \phi & \frac{\partial y}{\partial \phi} &= r \sin \theta \cos \phi \\ \frac{\partial z}{\partial r} &= \cos \theta & \frac{\partial z}{\partial \theta} &= -r \sin \theta & \frac{\partial z}{\partial \phi} &= 0 \end{aligned} \quad (28)$$

となる。これを (20) 式に代入すれば， J は次のように計算できる。

$$\begin{aligned} J(r, \theta, \phi) &:= \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial r} & \frac{\partial x}{\partial \theta} & \frac{\partial x}{\partial \phi} \\ \frac{\partial y}{\partial r} & \frac{\partial y}{\partial \theta} & \frac{\partial y}{\partial \phi} \\ \frac{\partial z}{\partial r} & \frac{\partial z}{\partial \theta} & \frac{\partial z}{\partial \phi} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \sin \theta \cos \phi & r \cos \theta \cos \phi & -r \sin \theta \sin \phi \\ \sin \theta \sin \phi & r \cos \theta \sin \phi & r \sin \theta \cos \phi \\ \cos \theta & -r \sin \theta & 0 \end{vmatrix} \\ &= -r \sin \theta \sin \phi \begin{vmatrix} \sin \theta \sin \phi & r \cos \theta \sin \phi \\ \cos \theta & -r \sin \theta \end{vmatrix} - r \sin \theta \cos \phi \begin{vmatrix} \sin \theta \cos \phi & r \cos \theta \cos \phi \\ \cos \theta & -r \sin \theta \end{vmatrix} \\ &= -r \sin \theta \sin \phi \underbrace{(-r \sin^2 \theta \sin \phi - r \cos^2 \theta \sin \phi)}_{-r \sin \phi (\sin^2 \theta + \cos^2 \theta)} - r \sin \theta \cos \phi \underbrace{(-r \sin^2 \theta \cos \phi - r \cos^2 \theta \cos \phi)}_{-r \cos \phi (\sin^2 \theta + \cos^2 \theta)} \\ &= r^2 \sin \theta \sin^2 \phi + r^2 \sin \theta \cos^2 \phi \\ &= r^2 \sin \theta \end{aligned} \quad (29)$$

すなわち， $J = r^2 \sin \theta$ を得る。

[14] $\phi = \frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r}$ とすると、重なり積分は $S_{ab} = \frac{1}{\pi} \int e^{-(r_a+r_b)} dv$ で表される。これに (21) 式 ~ (23) 式と (24) 式を代入すると、重なり積分は楕円体座標で次のように計算される。

$$\begin{aligned}
 S_{ab} &= \frac{1}{\pi} \iiint e^{-R\xi} \frac{R^3}{8} (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\varphi = \frac{1}{\pi} \frac{R^3}{8} \iint e^{-R\xi} (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta \underbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi}_{2\pi} = \frac{R^3}{4} \iint e^{-R\xi} (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta \\
 &= \frac{R^3}{4} \left(\underbrace{\int_1^\infty e^{-R\xi} \xi^2 d\xi}_{=2} \underbrace{\int_{-1}^1 d\eta}_{=2} - \int_1^\infty e^{-R\xi} d\xi \underbrace{\int_{-1}^1 \eta^2 d\eta}_{=[\eta^3/3]_{-1}^1=2/3} \right) = \frac{R^3}{4} \left(2 \int_1^\infty e^{-R\xi} \xi^2 d\xi - \frac{2}{3} \int_1^\infty e^{-R\xi} d\xi \right) \quad (30)
 \end{aligned}$$

最後の変形では η に関する積分だけを済ませた。 ξ に関する積分は、不定積分公式：(25) 式と (26) 式を用いる。例えば (30) 式の括弧の中の最初の積分は次のように計算できる。

$$\begin{aligned}
 \int_1^\infty e^{-R\xi} \xi^2 d\xi &= \left[\frac{\xi^2 e^{-R\xi}}{-R} \right]_1^\infty - \frac{2}{-R} \int e^{-R\xi} \xi d\xi \quad (26) \text{ 式で } a \rightarrow -R, x \rightarrow \xi \text{ とした} \\
 &= \frac{e^{-R}}{R} + \frac{2}{R} \left[\frac{e^{-R\xi}}{R^2} (-R\xi - 1) \right]_1^\infty \quad \text{上式第 2 項に (25) 式を適用した} \\
 &= e^{-R} \left(\frac{1}{R} + \frac{2}{R^2} + \frac{2}{R^3} \right) \quad \text{計算した} \quad (31)
 \end{aligned}$$

2 番目の積分も同じように計算して、 $\frac{e^{-R}}{R}$ を得る。これらを (30) 式に代入すれば次の結果を得る。

$$S_{ab} = \frac{R^3}{4} e^{-R} \left(\frac{2}{R} + \frac{4}{R^2} + \frac{4}{R^3} - \frac{2}{3} \frac{1}{R} \right) = e^{-R} \left(\frac{R^2}{3} + R + 1 \right) \quad (32)$$


なお、積分計算中で $\left[\xi^2 e^{-R\xi} \right]_1^\infty$ を計算する箇所がある。すなわち、 $\left[\infty^2 e^{-R\infty} \right]$ がいくつなのか知る必要がある。この計算には、l'Hôpital の定理を用いる。

l'Hôpital の定理

関数 $f(x)$ と $g(x)$ を考える。 $\lim_{x \rightarrow c} f(x)$ と $\lim_{x \rightarrow c} g(x)$ の値が等しく、これが 0 もしくは $\pm\infty$ である場合、すなわち、
 $\lim_{x \rightarrow c} f(x) = \lim_{x \rightarrow c} g(x) = 0$ もしくは $\lim_{x \rightarrow c} f(x) = \lim_{x \rightarrow c} g(x) = \pm\infty$ である場合、 $\lim_{x \rightarrow c} \frac{f'(x)}{g'(x)}$ が存在する場合にかぎり、
 $\lim_{x \rightarrow c} \frac{f(x)}{g(x)} = \lim_{x \rightarrow c} \frac{f'(x)}{g'(x)}$ である。これを l'Hôpital の定理という。

$$\begin{aligned}
 \lim_{\xi \rightarrow \infty} \frac{\xi^2}{e^{R\xi}} &= \frac{2}{R} \lim_{\xi \rightarrow \infty} \frac{\xi}{e^{R\xi}} \quad \text{l'Hôpital の定理を用いた} \\
 &= \frac{2}{R^2} \lim_{\xi \rightarrow \infty} \frac{1}{e^{R\xi}} \quad \text{l'Hôpital の定理をもう一度用いた} \\
 &= \frac{2}{R^2} \times 0 = 0
 \end{aligned}$$

今日の講義やこの宿題でわからないことがあれば、お伝えください。また、講義にたいする要望があればお書きください。感想などでも結構です。もちろん、成績等には一切関係ありません。

 記述欄