

化学結合(1)：運動エネルギーと結合の谷

量子化学1 第5回 | 教科書 第5章 (§5.1~5.2)・第2章 (§2.3~2.4)

電子を共有すると、何のエネルギーが下がるのか

前回は思い出す（ノートを見ずに）

1. 軌道近似では、電子どうしの反発をどう扱いますか
2. 周期表の同じ周期を右へ進むと、有効核電荷 Z_{eff} と原子半径はそれぞれどう変わりますか

今日から近似の地図の ③「変分法 + LCAO」。まず、原子二つが結合する理由を扱う

問い 1：電子を共有すると、何のエネルギーが下がるのか

- 二つの水素原子を近づけると、自発的に結合して H_2 になる
- ばらばらに戻すには、分子 1 個あたり約 4.5 eV (約 430 kJ/mol) が要る
- 高校では「電子を共有するから」と習った
- ただし、正の核どうしは反発する。電子はもともと自分の核に引かれて安定

予想を 1 行で書いてください：共有すると、何のエネルギーが下がるのか

今日の流れ

教科書 §5.1～5.2、§2.3～2.4

	問い	演習
1	運動エネルギーは、波の広がりと傾きでどう決まるか	A：箱の長さ・波の傾きと運動エネルギー
2	問い 1：電子を共有すると、何のエネルギーが下がるのか	B：正誤の判定、問い 1 への答え
3	問い 2：赤外吸収の位置は、なぜ結合ごとに決まっているのか	C：振動の準位と同位体

二原子が近づくと、変わるエネルギー

教科書 §5.1

エネルギー	符号	近づくと
核 A と核 B の反発	+	増える（不安定化）
電子と相手の核の引力	−	新しく生まれる（安定化）
電子どうしの反発（ H_2 では 2 個）	+	増える（不安定化）
電子の 運動エネルギー	+	?

- 上の三つ（静電エネルギー）だけでは、結合エネルギーの大きさも結合距離も再現できない
- 今日は 4 行目を扱う

第 2 回の裏返し：閉じ込めをゆるめると下がる

一次元の箱の最低エネルギー（箱の中は $V = 0$ なので、すべて運動エネルギー）

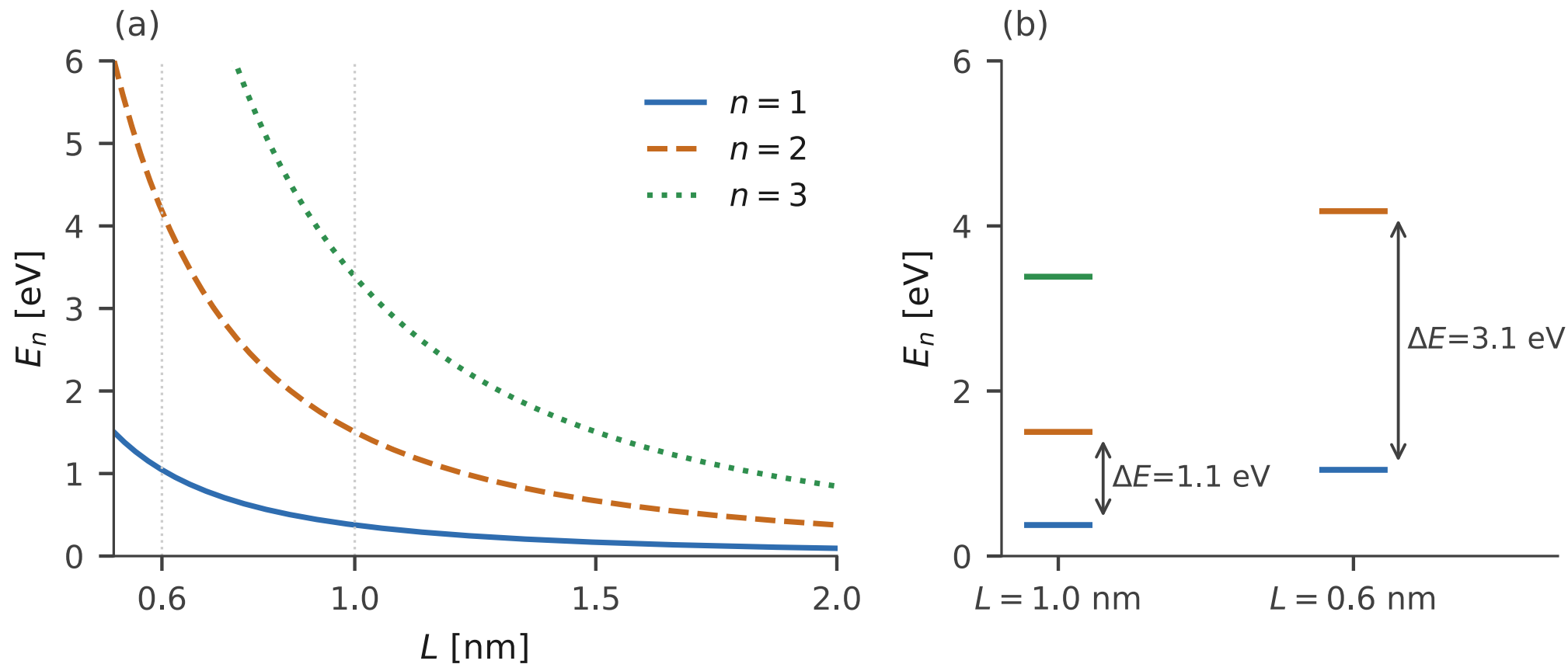
$$E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \quad \Longrightarrow \quad T \propto \frac{1}{L^2}$$

T 運動エネルギー L 箱の長さ

箱の長さ L の 2 乗に反比例する。

- 一つの核のまわりに束縛された電子 → 狭い箱
- 二つの核に **またがって** 動ける電子 → 箱が実効的に広がる
- 広がると運動エネルギーが下がる：**非局在化** (delocalization)

箱を広げると、すべての準位が下がる



第 2 回の図。 L を大きくすると、準位は $1/L^2$ で下がり、間隔も詰まる

例題：箱の長さ と 運動エネルギーの倍率

設定 箱の長さ L を 2 倍にする。前のスライドの結果 $T \propto 1/L^2$ を使う

① **比の式を立てる** $T \propto 1/L^2$ から、前と後の比をとる

$$\frac{T_{\text{後}}}{T_{\text{前}}} = \left(\frac{L_{\text{前}}}{L_{\text{後}}} \right)^2$$

② **数を入れる** $L_{\text{後}} = 2L_{\text{前}}$ を代入 $\rightarrow \left(\frac{L_{\text{前}}}{2L_{\text{前}}} \right)^2 = \left(\frac{1}{2} \right)^2 = \frac{1}{4}$ 倍

③ **向きを言う** 比が 1 より小さい $\rightarrow$ 広げたので**下がる**。 $L = 1.0 \text{ nm}$ の 0.38 eV (第 2 回の例題) なら 0.095 eV

△ ① 比は「前 ÷ 後」の 2 乗 (L が分母) : $1/2$ 倍ではない ③ 上がるか下がるかも書く

- 縮めると比は 1 より大きい $\rightarrow$ 上がる

運動エネルギーは波の傾きで決まる

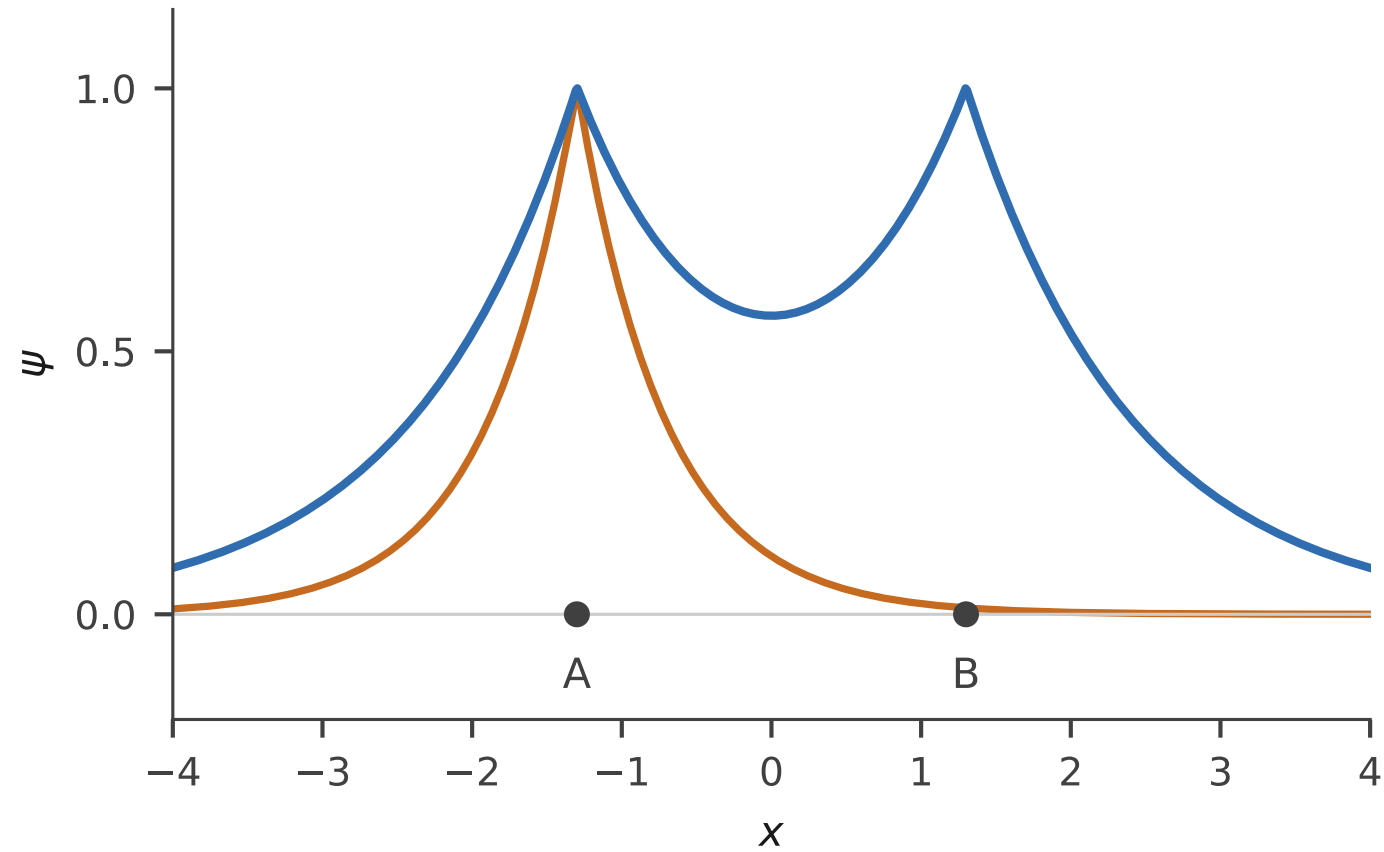
$$\langle T \rangle \propto \int \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 dx$$

$\langle T \rangle$ 運動エネルギーの平均値（期待値） $d\psi/dx$ 波の傾き

運動エネルギーの平均値は、波の**傾きの 2 乗**を空間全体で足したものの。

- 傾きが急な波ほど大きく、ゆるやかに広がった波ほど小さい
- 確かめ： $\psi = \sin kx$ の傾きは $k \cos kx$
 - 2 乗して足すと k^2 に比例 → 第 2 回の $\hbar^2 k^2 / (2m)$ と同じ

局在した波と、非局在の波



核間軸に沿った ψ 。一つの核に局在した波（橙）と、両核 A・B にまたがる波（青）

例題：二つの波の $\langle T \rangle$ を比べる

設定 区間 $0 \leq x \leq \pi$ の $\sin x$ (節 0) と $\sin 2x$ (節 1)。前のスライドの式 $\langle T \rangle \propto \int (d\psi/dx)^2 dx$ を使う

① 傾きを求める $\frac{d}{dx} \sin kx = k \cos kx \rightarrow \sin x$ は $\cos x$ 、 $\sin 2x$ は $2 \cos 2x$

② 2 乗して区間で足す k は整数として

$$\int_0^\pi k^2 \cos^2 kx dx = k^2 \times \frac{\pi}{2}$$

$\rightarrow \sin x$ は $\frac{\pi}{2}$ 、 $\sin 2x$ は $4 \times \frac{\pi}{2}$

③ 比と理由 比は k^2 の比 $\rightarrow$ **4 倍**。節で符号が変わり、傾きが急

⚠ ③ 節で $\psi = 0$ でも運動エネルギーは小さくない：節の近くは傾きが急

• 節が増える (波が細かい) $\rightarrow$ 傾きが急 $\rightarrow \langle T \rangle$ が大きい

演習 A：広がり・傾きと運動エネルギー

1. 電子の動ける範囲の長さ L が 2.5 倍になると、基底状態の運動エネルギーは何倍になりますか
2. 区間 $0 \leq x \leq \pi$ の $\sin 2x$ と $\sin 6x$ で、 $\langle T \rangle$ は $\sin 6x$ のほうが何倍大きいですか。例題の ①～③ の順に
3. 波の途中で符号が正から負へ変わる（節が一つ増える）と、 $\langle T \rangle$ は上がりますか、下がりますか。「傾き」の語を使って理由を答えてください

演習 A の答え

1 $\frac{T_{\text{後}}}{T_{\text{前}}} = \left(\frac{L_{\text{前}}}{L_{\text{後}}}\right)^2 = \left(\frac{1}{2.5}\right)^2 = \frac{1}{6.25} \approx \mathbf{0.16 \text{ 倍}}$ (下がる)

2 ① 傾き $2 \cos 2x$ と $6 \cos 6x$

2 ② 2 乗して足す $4 \times \frac{\pi}{2}$ と $36 \times \frac{\pi}{2}$

2 ③ 比 $6^2/2^2 \rightarrow \mathbf{9 \text{ 倍}}$

3 節をはさんで波が正から負へ急に変わる $\rightarrow$ 傾きが急になり、傾きの 2 乗の和が増える $\rightarrow$ 上がる

要点: $T \propto 1/L^2$ 、 $\langle T \rangle \propto \int (d\psi/dx)^2 dx$ 。広がった、ゆるやかな波ほど運動エネルギーが低い

静電引力は、結合の主因か

- 電子 1 個の最小の分子 H_2^+ は、正確に計算できる
- 結論：結合ができていく過程の**主因**は、電子が両核にまたがる**非局在化**による**運動エネルギーの低下**
- 電子と相手の核の引力は、たしかに働いて安定化を**助ける**（主因ではない）
- H_2^+ の電子は 1 個 → スピンの対は結合の理由にならない

よくある誤解：「電子のりで核どうしを貼りつける」

誤解の説明	言い直し
核のあいだに集まった電子が、静電引力で二つの核を貼りつける	電子が二つの核にまたがって広がり、波の傾きがゆるんで 運動エネルギーが下がる
静電引力だけで結合できる	静電引力は安定化を 助ける 。それだけでは結合エネルギーの大きさも結合距離も説明できない

- 近づけば必ず結合する、でもない：節ができる重なり方では $\langle T \rangle$ が上がる → 次回

演習 B：結合の駆動力

1. 次の文は正しいですか、誤りですか
 - (a) 核と電子の静電引力は、結合の形成にまったく関わらない
 - (b) H_2^+ は電子が 1 個でスピンの対ができないので、結合しない
 - (c) 電子が二つの核にまたがると、波の傾きがゆるみ、運動エネルギーが下がる
2. 最初に書いた予想を見直し、問い 1（共有すると、何のエネルギーが下がるのか）に「箱」と「傾き」の語を使って 2～3 文で答えてください

演習 B の答え

1 (a) 静電引力は働いて安定化を助ける（主因ではない）→ **誤り**

1 (b) H_2^+ も結合する。主因は非局在化による運動エネルギーの低下で、スピンの対ではない
→ **誤り**

1 (c) 広がる → 傾きがゆるむ → 運動エネルギーが下がる → **正しい**

2 箱：広がると $T \propto 1/L^2$ で下がる。傾き：ゆるやかな波ほど $\langle T \rangle$ が小さい → 例：共有すると、電子が二つの核にまたがり、動ける範囲（箱）が広がる。波の傾きがゆるやかになり、**運動エネルギーが下がる**。核との引力はそれを助ける

要点：結合の駆動力は、非局在化による運動エネルギーの低下。静電引力は助ける役

(発展) 平衡の谷底では、 $\langle T \rangle$ はむしろ増える

教科書 §5.2

クーロン力だけの系が平衡（谷底）にあるとき（**ビリアル定理**）

$$2\langle T \rangle = -\langle V \rangle \quad \Longrightarrow \quad E = -\langle T \rangle$$

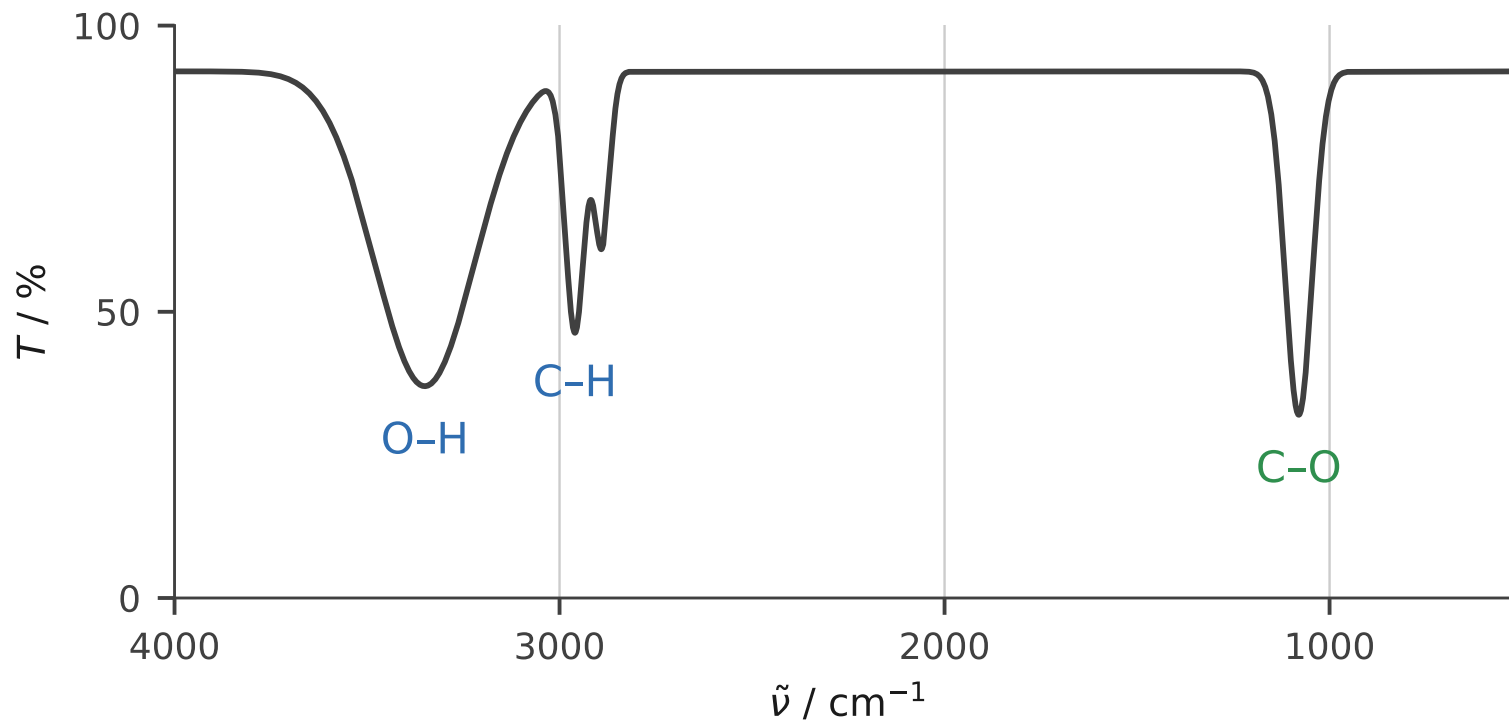
$\langle V \rangle$ 位置エネルギーの平均値 E 全エネルギー

平衡では、全エネルギーが下がった分だけ運動エネルギーが増える。

H ₂ の平衡	E	$\langle T \rangle$	$\langle V \rangle$
原子のときからの変化	4.5 eV 下がる	4.5 eV 増える	9.0 eV 下がる

- 近づく途中（過程）では非局在化で下がる。平衡では軌道が縮んで増える。見る段階が違う

問い 2：赤外吸収の位置は、なぜ結合ごとに決まっているのか



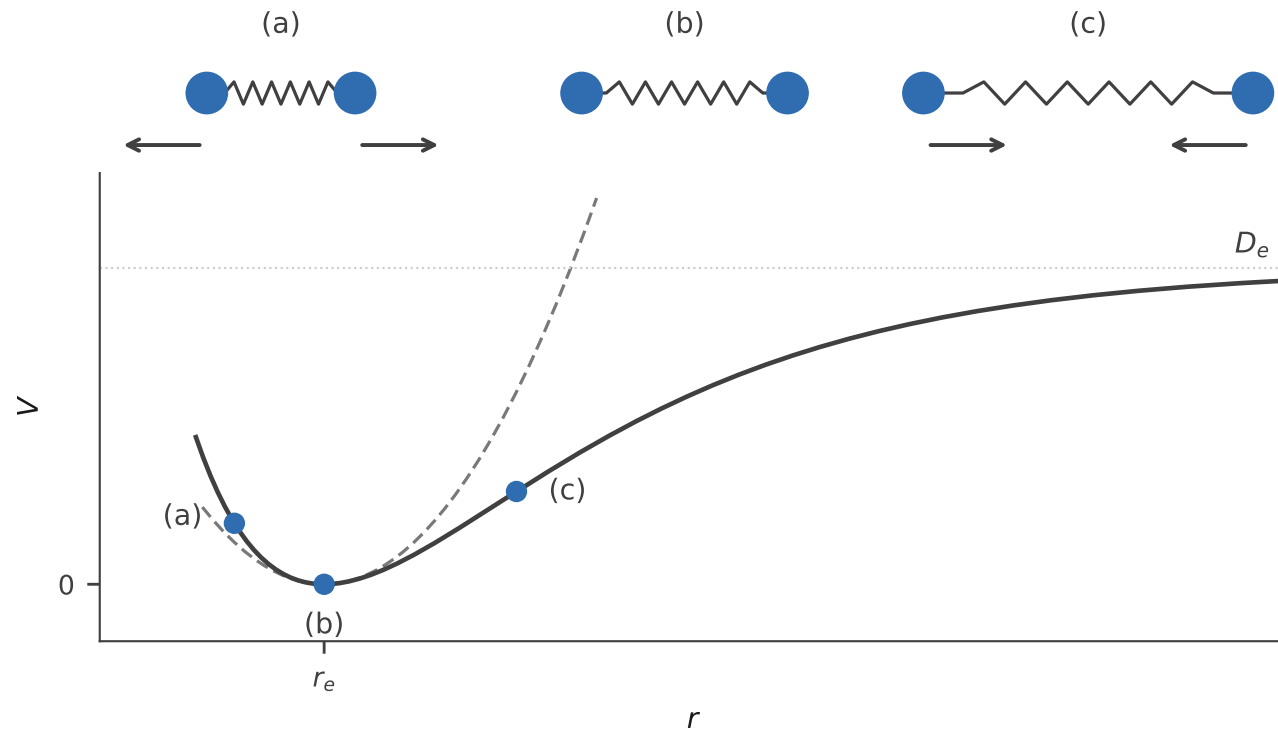
O-H・C-H・C-O をもつ分子の赤外スペクトル（模式図）。横軸は波数（左が高波数）、縦軸は透過率 T 。吸収のある所が下へくぼむ

- 機器分析の赤外スペクトル：くぼみの位置で結合を見分ける（1700 cm^{-1} 付近なら C=O）

予想を 1 行で書いてください：O-H や C-H が高波数に出るのは、なぜか

結合の谷：原子は谷に閉じ込められている

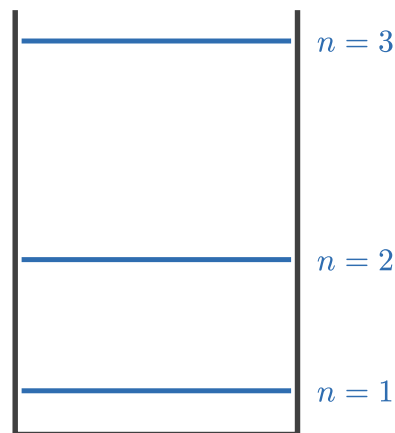
教科書 §2.3



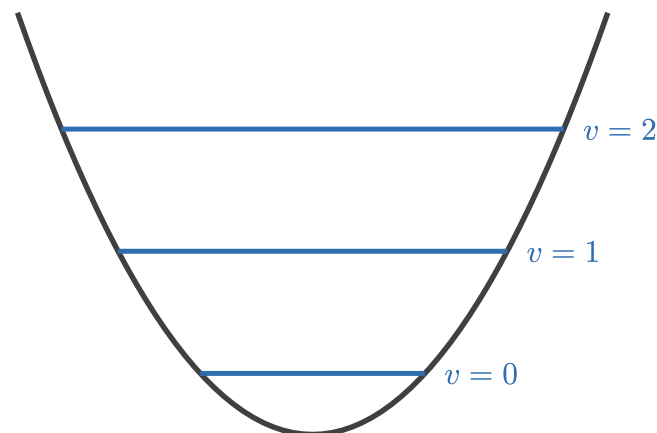
玉とばねの分子（上）と、結合の谷（下）

- 縮めると押し広げられ、伸ばすと引き戻される（矢印）
- 原子は、平衡の結合距離 r_e を底にもつ谷に閉じ込められている
- 谷の深さ D_e が結合エネルギー（ H_2 で約 4.5 eV、問い 1）
- 箱は切り立った硬い壁、結合の谷はなだらかな壁
- 谷底の近くは放物線（破線）、つまりばね

第 2 回の箱と比べる：壁の形を変えると、準位の並びが変わる



(a) 一次元の箱：切り立った壁
上ほど間隔が広がる ($E \propto n^2$)



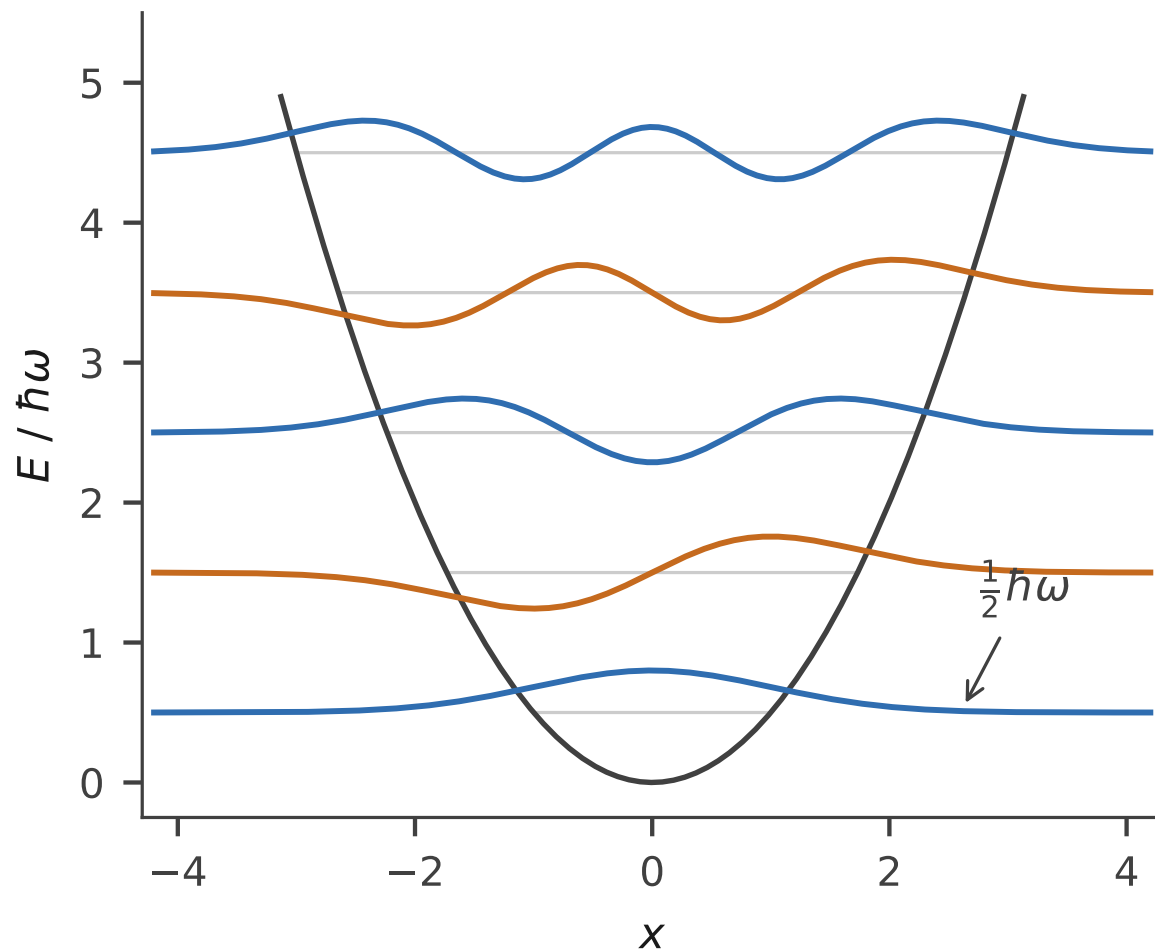
(b) 調和振動子：なだらかな谷
等間隔 ($E \propto v + 1/2$)

縦の目盛りは左右で別

- 最低の準位は、箱が $n = 1$ 、振動子が $v = 0$ 。どちらもエネルギーは 0 ではない（零点エネルギー）
- 共通：閉じ込め → 量子化 → 零点エネルギー。準位の並び方は壁の形で決まる
- 振動子の間隔は、振動の振幅によらない

調和振動子：谷の底は放物線

教科書 §2.3



放物線の上に等間隔に並ぶ準位と ψ_v 。青は偶関数、橙は奇関数

谷の底を放物線で近似する (x は平衡からのずれ $r - r_e$)

$$V = \frac{1}{2} k x^2, \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

k はね定数 (結合の硬さ。波数の k とは別)
 ω 角振動数 m 質量 (二原子分子では換算質量 μ)

解くと

$$E_v = \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

v 振動の量子数 (0 から)

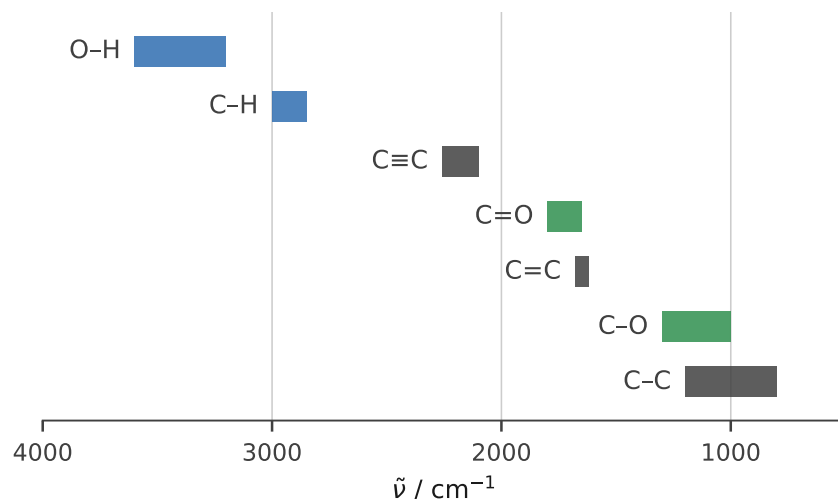
分子振動と赤外吸収：問い 2 の答え

教科書 §2.4

問い 2 赤外吸収の位置は、なぜ結合ごとに決まっているのか

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

k 結合の硬さ μ 換算質量（二つの原子の振動を 1 つの粒子の振動に置き換えたときの質量）



代表的な結合の吸収の位置（左が高波数）

- 吸収するのは、準位の間隔 $\hbar\omega$ の **赤外線**。位置は ω で決まる
- **軽い原子**：O-H・C-H は μ が小さく高波数
- **硬い結合**：C-C → C=C → C≡C の順に高波数

例題：同位体に置き換えると、振動数は何倍か

設定 C-H の H を D に置き換える。結合の硬さ k は同じ（質量は C = 12、H = 1、D = 2 の比で使う）

① 換算質量 $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$: C-H は $\frac{12 \times 1}{12 + 1} = 0.92$ 、C-D は $\frac{12 \times 2}{12 + 2} = 1.71$

② 振動数の比 $\omega = \sqrt{k/\mu}$ から $\frac{\omega_D}{\omega_H} = \sqrt{\frac{\mu_H}{\mu_D}} = \sqrt{0.92/1.71} \approx 0.73$ 倍

③ 実測と比べる 波数も同じ比で動く $\rightarrow 2900 \times 0.73 \approx 2100 \text{ cm}^{-1}$ （実測も約 2100）

⚠ ① 換算質量は 積 ÷ 和 ② μ が約 2 倍なら ω は約 $1/\sqrt{2}$ 倍（1/2 倍ではない）

- 比をとれば k は消える。質量も比だけで計算できる
- 使い道：吸収がどの結合のものか迷ったら、同位体に置き換えて吸収が動くかを見る

演習 C：振動の準位と同位体

1. 放物線 $V = \frac{1}{2}kx^2$ を描き、 $v = 0, 1, 2$ の準位を描き入れてください。高さは $\hbar\omega$ を単位にして書き添えること
2. O-H の H を D に置き換えると、伸縮振動の振動数は何倍になりますか（質量は O = 16、H = 1、D = 2 の比で。 k は同じ）

演習 C の答え

1 $E_v = \hbar\omega(v + \frac{1}{2})$ に $v = 0, 1, 2$ を入れる $\rightarrow$ 高さ $\frac{1}{2}\hbar\omega$ 、 $\frac{3}{2}\hbar\omega$ 、 $\frac{5}{2}\hbar\omega$ に**等間隔** (間隔 $\hbar\omega$)。最低準位は谷底 ($V = 0$) より $\frac{1}{2}\hbar\omega$ 上

2 ① 換算質量 $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$: O-H は $\frac{16 \times 1}{16 + 1} = 0.94$ 、O-D は $\frac{16 \times 2}{16 + 2} = 1.78$

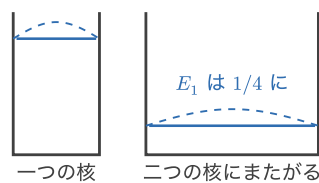
2 ② 振動数の比 $\omega \propto 1/\sqrt{\mu}$ から $\sqrt{0.94/1.78} \approx$ **0.73 倍**

要点：調和振動子の準位は $\hbar\omega$ の等間隔。 $\omega = \sqrt{k/\mu}$

まとめ：二つの問いへの答え

問い1 電子を共有すると、何のエネルギーが下がるのか

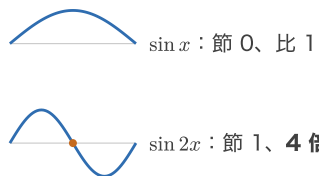
① 電子の動ける範囲が広がると、運動エネルギーはどうなるか



$$E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \Rightarrow T \propto \frac{1}{L^2}$$

箱の中は $V = 0$ ：すべて運動エネルギー
 L が2倍 $\rightarrow 1/4$ 倍。縮めると上がる
 広がると下がる：非局在化

② 運動エネルギーは、波のどこで決まるか

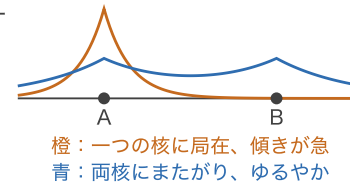


傾きの2乗を空間全体で足したものの
 ゆるやかに広がった波ほど小さい
 節が増える $\rightarrow$ 傾きが急 $\rightarrow \langle T \rangle$ が大きい

③ 結合の駆動力は何か。静電引力の役割は何か

二原子が近づくと変わるエネルギー

核どうしの反発 +
 電子と相手の核の引力 -
 電子どうしの反発 +
 電子の運動エネルギー ?



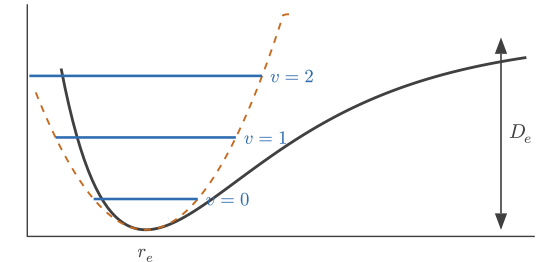
共有すると下がるのは電子の運動エネルギー（問い1の答え）
 電子が二つの核にまたがって広がり（非局在化、①）、
 波の傾きがゆるむ（②）から

静電引力は安定化を助けるが、主因ではない（ H_2^+ の結論）
 H_2^+ の電子は1個 $\rightarrow$ スピンの対は結合の理由にならない
 節ができる重なり方では $\langle T \rangle$ が上がる $\rightarrow$ 次回の反結合性軌道

（発展）平衡の谷底：ビリアル定理 $2\langle T \rangle = -\langle V \rangle$ から $E = -\langle T \rangle$ 。平衡では $\langle T \rangle$ はむしろ増える
 近づく途中（過程）では非局在化で下がり、平衡では軌道が縮んで増える。見る段階が違う

問い2 赤外吸収の位置は、なぜ結合ごとに決まっているのか

結合の谷と分子振動



深さ D_e が結合エネルギー（問い1）。谷底は放物線（ばね） $\rightarrow$ 調和振動子

$E_v = \hbar\omega(v+1/2)$ ：等間隔、最低も $1/2\hbar\omega$ （第2回の箱と同じく0ではない）

$\omega = \sqrt{k/\mu}$ 、 $\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$ 。間隔 $\hbar\omega$ の赤外線を吸収

軽い原子（ μ 小）、硬い結合（ k 大）ほど高波数：O-H・C-H は 3000 cm^{-1} 前後（問い2の答え）

△ 比は「前÷後」の2乗（ L が2倍なら $1/4$ 倍） △ 節で $\psi = 0$ でも運動エネルギーは小さくない △ 換算質量は 積 ÷ 和 △ μ が2倍なら ω は $1/\sqrt{2}$ 倍

教科書で読む範囲

教科書 §5.1～5.2、§2.3～2.4

節	内容
§5.1	三次元の式 ($d\psi/dx$ を勾配 $\nabla\psi$ に、積分を体積積分に。付録 A.3)
§5.2 (発展)	ビリアル定理の仮定と式変形、 $\Delta\langle T \rangle = -\Delta E$ 、核間距離に対する $E \cdot \langle T \rangle \cdot \langle V \rangle$ の図
§2.3	基底状態を釣鐘型と置いて代入し、 $\frac{1}{2}\hbar\omega$ を導く計算
§2.4	CO の伸縮振動の波数の計算、モース型ポテンシャルで高い準位の間隔が詰まること
章末問題 (発展)	第 5 章 数理演習 1・2 (ビリアル定理の式変形と H_2 の数値)、応用・説明 1

- 授業では扱わない。復習のときに教科書で読む

次回予告：第 6 回 化学結合(2)：LCAO 近似と線形代数 教科書 §5.3～5.5

今回は第 5 章の続き。

核心 分子軌道は原子軌道の足し合わせ $\psi = c_A\chi_A + c_B\chi_B$ で作る (**LCAO 近似**)

- 同符号で足すと結合性軌道、逆符号で足すと核間に節をもつ反結合性軌道 (演習 B の 3)
- 三つの積分の意味：重なり積分・クーロン積分・共鳴積分 (記号は順に S, α, β)

配布 復習の手引き (中間テスト向け) を今日 manaba で配布。中間テストは第 7 回

今日の復習 演習 A～C を解き直す。小テスト第 5 回を受ける

回りの予習 ベクトルの足し算と線形結合を見直す。教科書 §5.3 に目を通す