化学結合(1)：結合の谷と LCAO

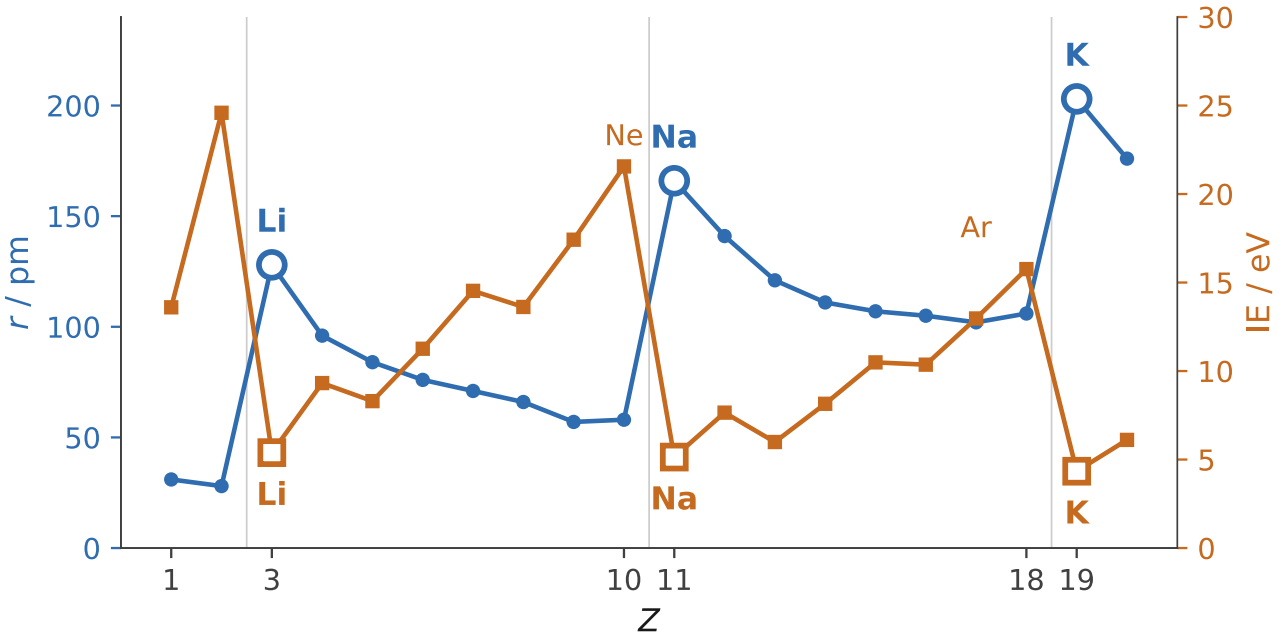
量子化学1 第 5 回 ｜ 教科書 第 5 章（§5.1〜5.3）

なぜ原子は結びついて、分子になるのか

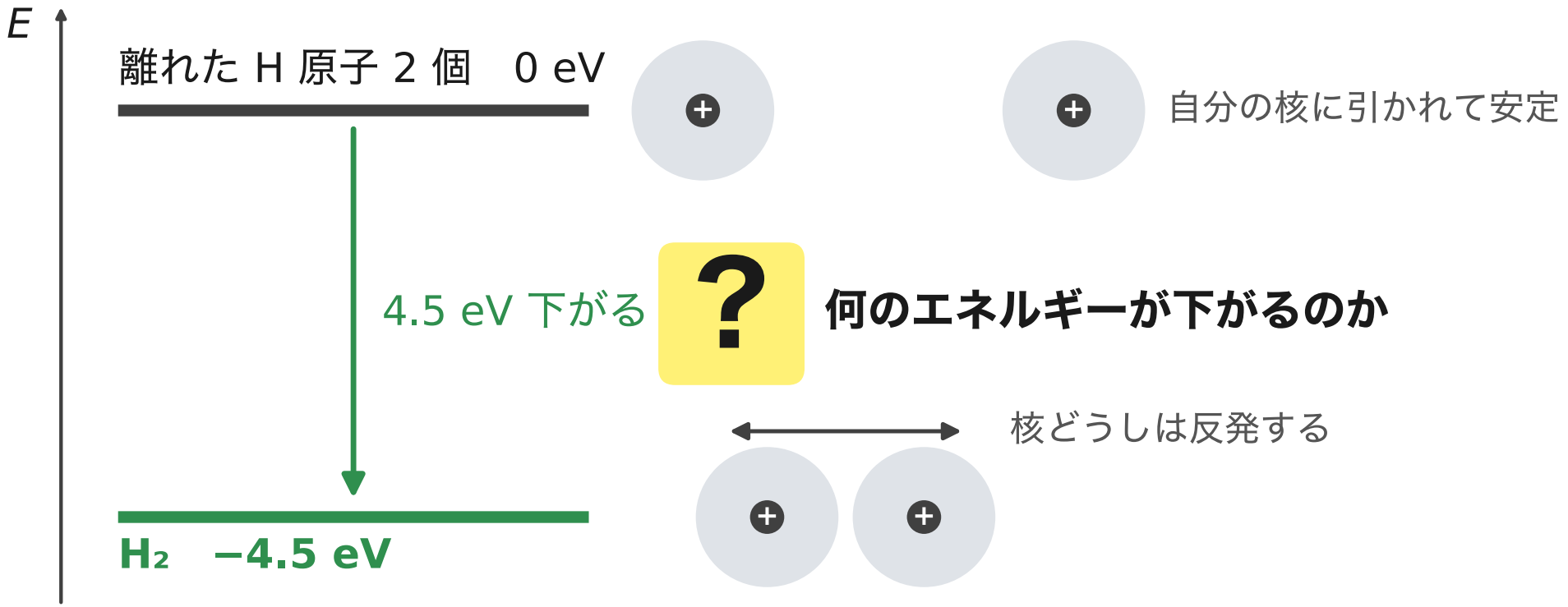
前回の復習

1　前回の謎「アルカリ金属と水の反応は、なぜ下の元素ほど激しいのか」：Li → Na → K で、半径が大きくなり、イオン化エネルギーが小さくなる。なぜでしたか

2　予想：H 原子の 1s の電子は、核から約 0.5 Å の所によくいる。H_2 では二つの核が 0.74 Å まで近づく。この電子は、どちらの核のものと言えるか



謎 1　なぜ原子は結びついて、分子になるのか



正の核どうしは反発するのに、結びつくと何のエネルギーが下がるのか

今日の流れ

教科書 §5.1、§5.3

全体像	① 解ける模型		② 軌道近似	③ 変分法 ＋ LCAO：分子					④ ヒュッケル法			
1 ✓ 全体像	2 ✓ 箱	3 ✓ 原子軌道	4 ✓ 多電子	5 結合・LCAO	6 変分原理	7 中間	8 等核	9 振動・異核	10 混成・π	11 π 準位	12 π 結合	13 期末
			復習の手引き	▲ 今日					復習の手引き			

1. **謎 1** なぜ原子は結びついて、分子になるのか

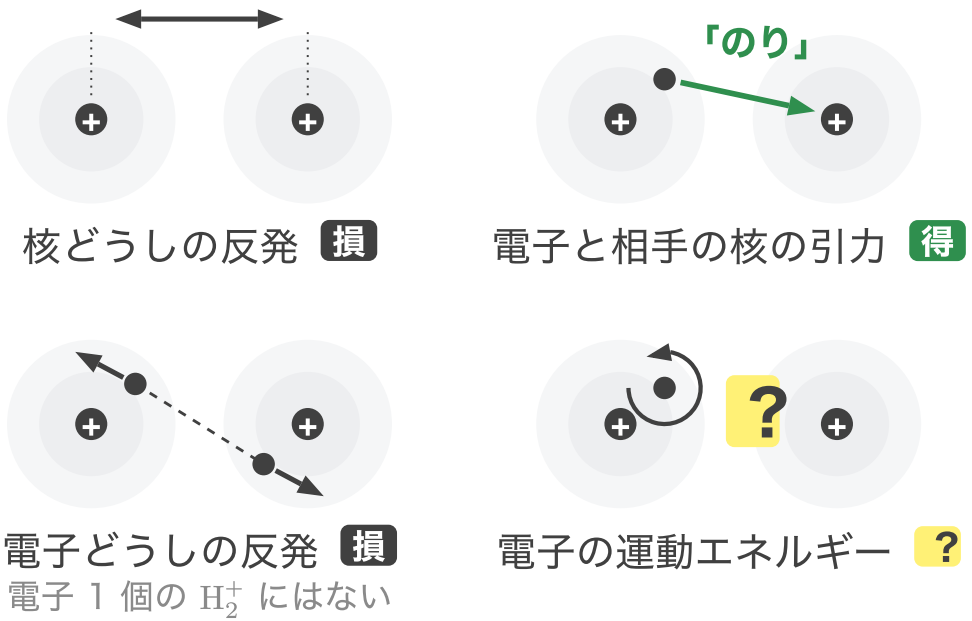
   → 予想を確かめる → 閉じ込めと運動エネルギー → 結合の谷ができるまで → 演習 A：箱と傾きから謎 1 へ

2. **謎 2** どんな重ね方なら、原子は結びつくのか

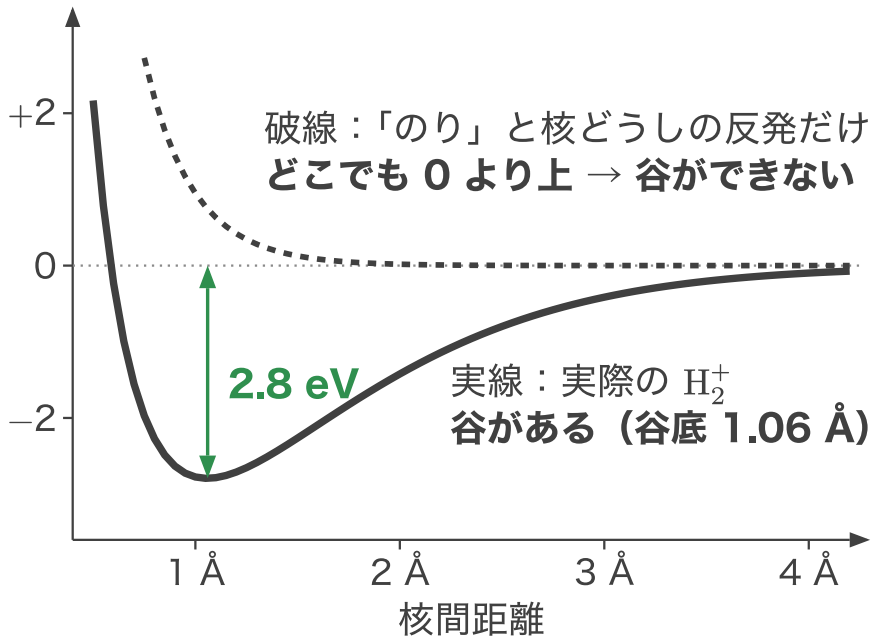
   → LCAO → 等核二原子の二通り → 演習 B：符号と節を読む

電子が核のあいだで「のり」になるだけで、結合できるか　教科書 §5.1

H_2：原子が近づくと変わる四つ

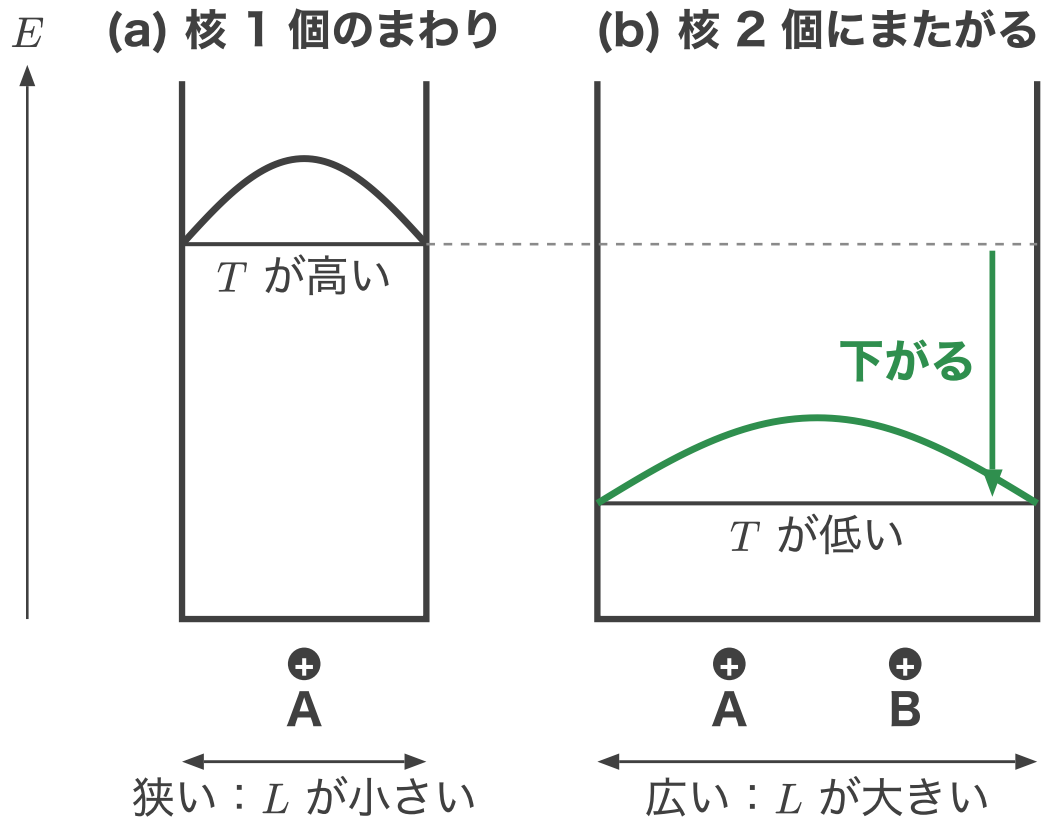


確かめ：電子 1 個の H_2^+



「のり」と核の反発だけでは谷ができない。電子 1 個の H_2^+ でも谷 → きっかけは**運動エネルギーの低下**

閉じ込めをゆるめると、運動エネルギーはどうなるか



$T \propto 1/L^2$（T 運動エネルギー、L 箱の長さ）：二つの核に**またがる**と箱が広がり、T が下がる（**非局在化**）

例題：箱の長さと運動エネルギーの倍率

問題　箱の長さ L を 2 倍にすると、基底状態の運動エネルギー T は何倍になりますか
上がるか下がるかも答えてください（前のスライドの $T \propto 1/L^2$ を使う）

解き方

① 使う式　前を 1、後を 2 とした比（逆数の 2 乗）

$$T_2/T_1 = (L_1/L_2)^2$$

② 代入　$L_2 = 2L_1 \rightarrow L_1/L_2 = 1/2$

$(1/2)^2 = 1/4$（1/2 倍ではない）

③ 向き　比 < 1 → 広げたので下がる

縮めると比 > 1 で、上がる

④ 意味　両核にまたがる ＝ 箱が伸びる

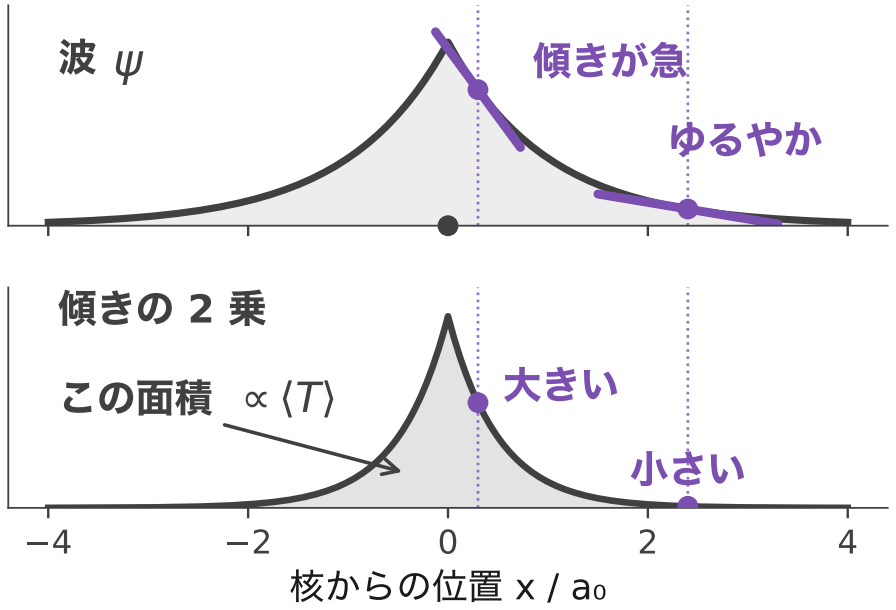
→ 電子の運動エネルギーが下がる

答え　1/4 倍に下がる。広がった電子ほど T が低い

運動エネルギーは、波の傾きで決まる

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

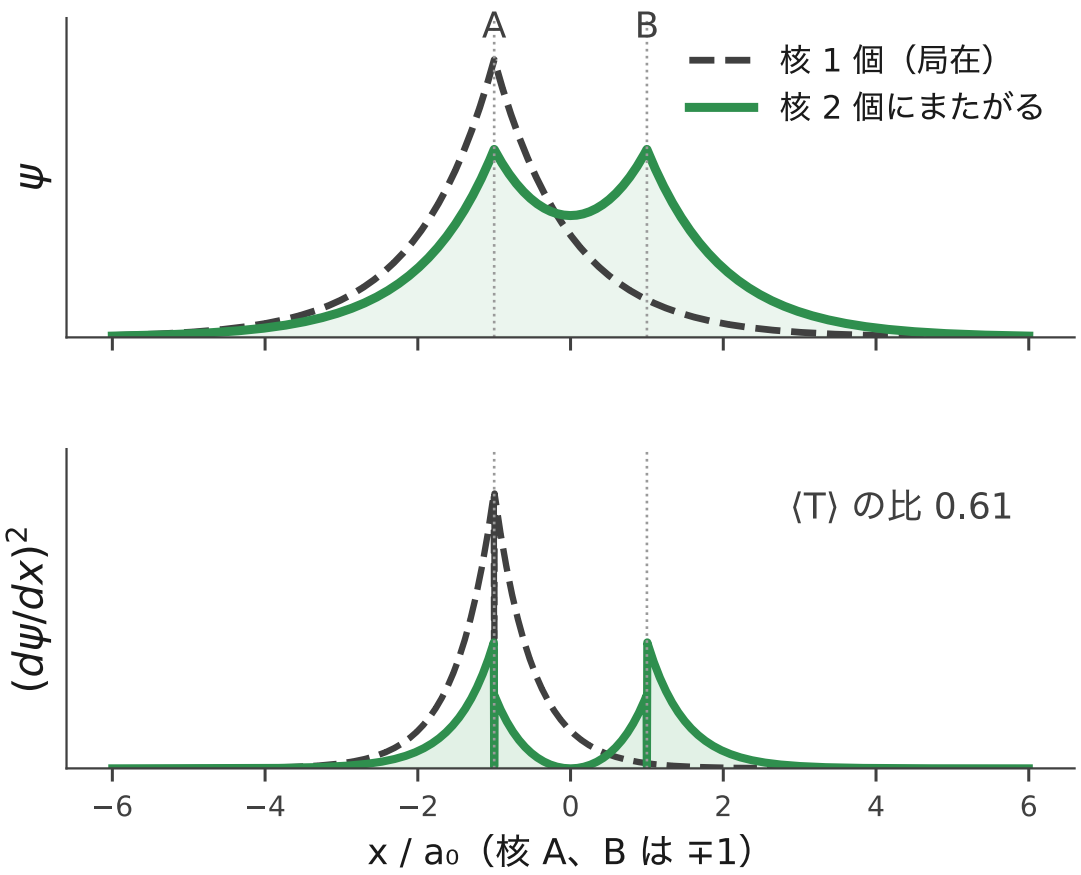
$\langle T \rangle$ 運動エネルギーの平均値　$d\psi/dx$ 波の傾き



波の**傾きの 2 乗**を足す。傾きが急な所ほど T を多く稼ぐ

発展 1〜2：期待値の求め方 →　　発展 3〜4：なぜ傾きの 2 乗なのか（例題つき） →

二つの核にまたがると、傾きがゆるむ



核間距離 $R = 2\,a_0$ のとき。上が波、下が傾きの 2 乗（面積が $\langle T \rangle$ に比例）

核のあいだで、A の下り坂と B の上り坂が打ち消し合う

読み方 ①

またがって重なる

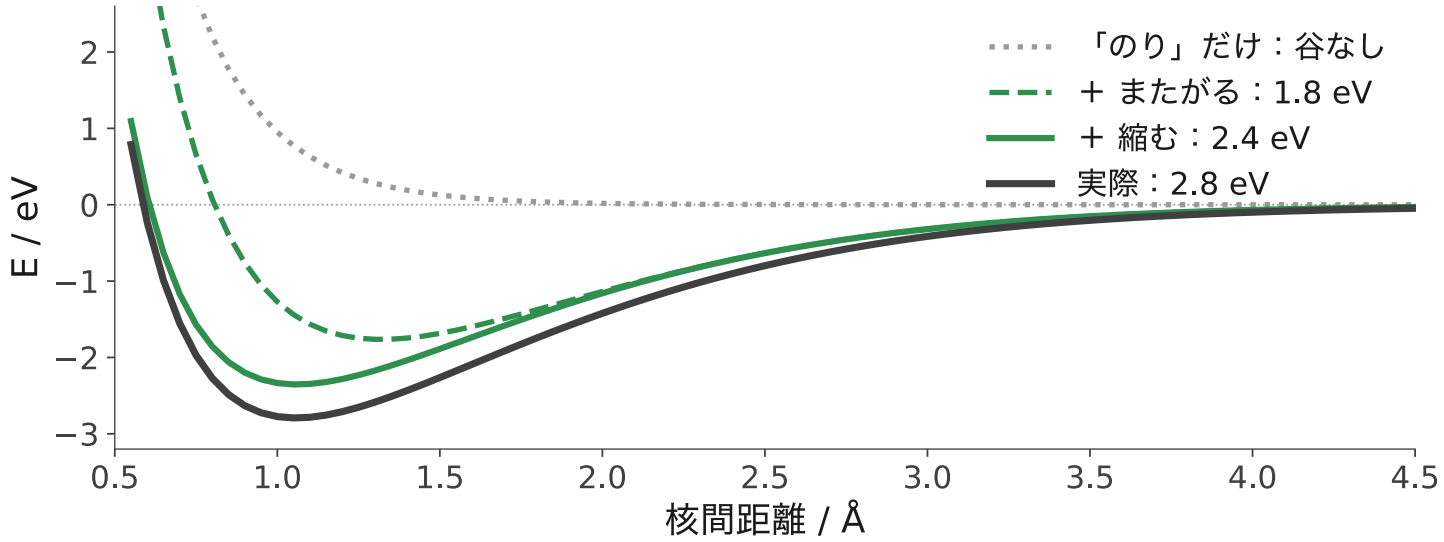
→ 傾きがゆるみ T が下がる

（箱が広がるのと同じ）

発展 5：平衡の谷底でも、運動エネルギーは下がるのか →

結合の谷ができるまで

教科書 §5.1



きっかけは**運動エネルギー**の低下（またがる）、深くするのは**引力**（縮む）

読み方 ②　核の近くへ縮む → 引力が効き谷が深まる

谷底 ＝ **結合距離**、谷の深さ ＝ D_e

発展 5：平衡の谷底でも、運動エネルギーは下がるのか →

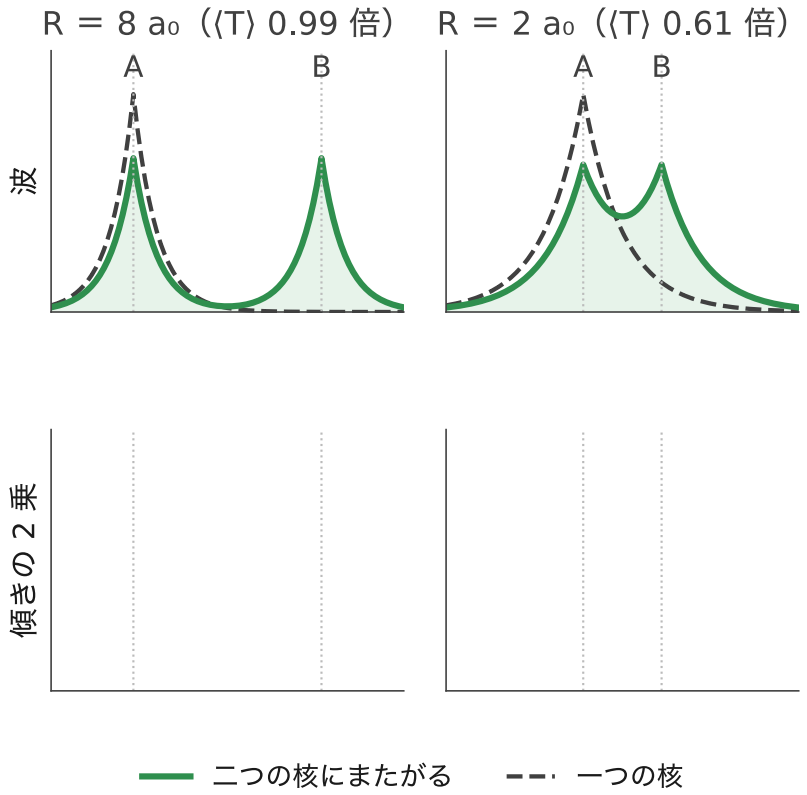
演習 A：箱と傾きから謎 1 へ

目安 6.5 分

電子 1 個の H_2^+ で、二つの核が近づく場面を追います

問 1 箱の長さを 2.5 倍にすると、運動エネルギーは何倍になり、上がりますか、下がりますか
右の模型（二つの 1s を足した波）では、$R = 8\,a_0$ で $\langle T \rangle$ がほとんど下がりません（図の上の数）。電子は両方の核の近くにいるのに、なぜですか。「傾き」の語で

問 2 **謎 1** （なぜ原子は結びついて、分子になるのか）に「箱」「傾き」「谷」の語で 2〜3 文で。「のり」になるから、という説明に足りないものも一言



使う読み方

① またがって重なる → 傾きがゆるみ T が下がる
② 核の近くへ縮む → 引力が効き谷が深まる

演習 A の答え

問 1　$8\,a_0$ では下がらず、$2\,a_0$ では下がる理由

① 箱の模型　$(1/2.5)^2 \approx 0.16$ 倍に下がる

② 物差し　$\langle T \rangle \propto \int (d\psi/dx)^2\,dx$

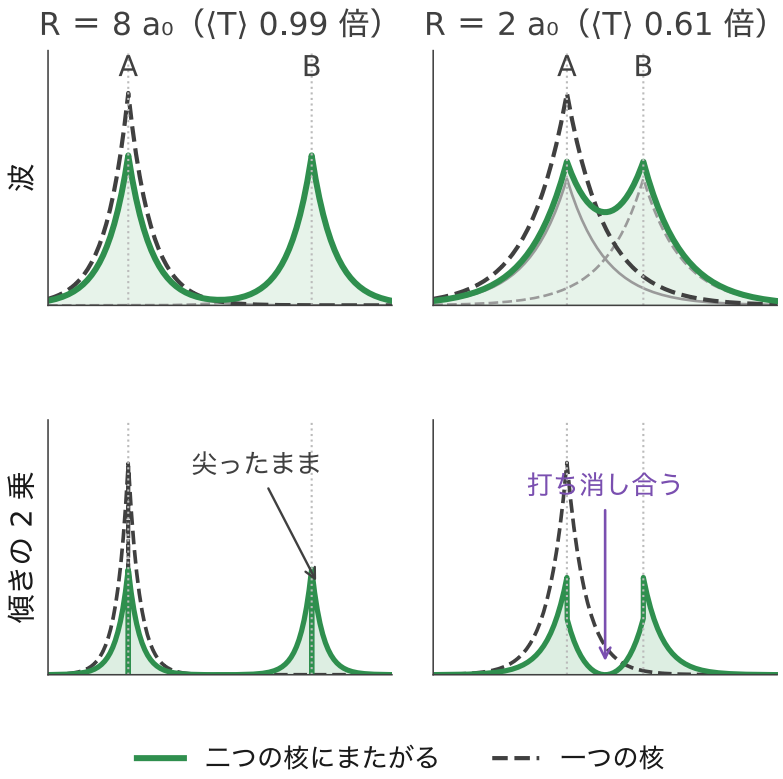
③ $8\,a_0$　二つの山が離れ、重ならない

どちらも一つの核の尖った山のまま

④ $2\,a_0$　A の下り坂と B の上り坂が重なる

足すと打ち消し合い、傾きがゆるむ

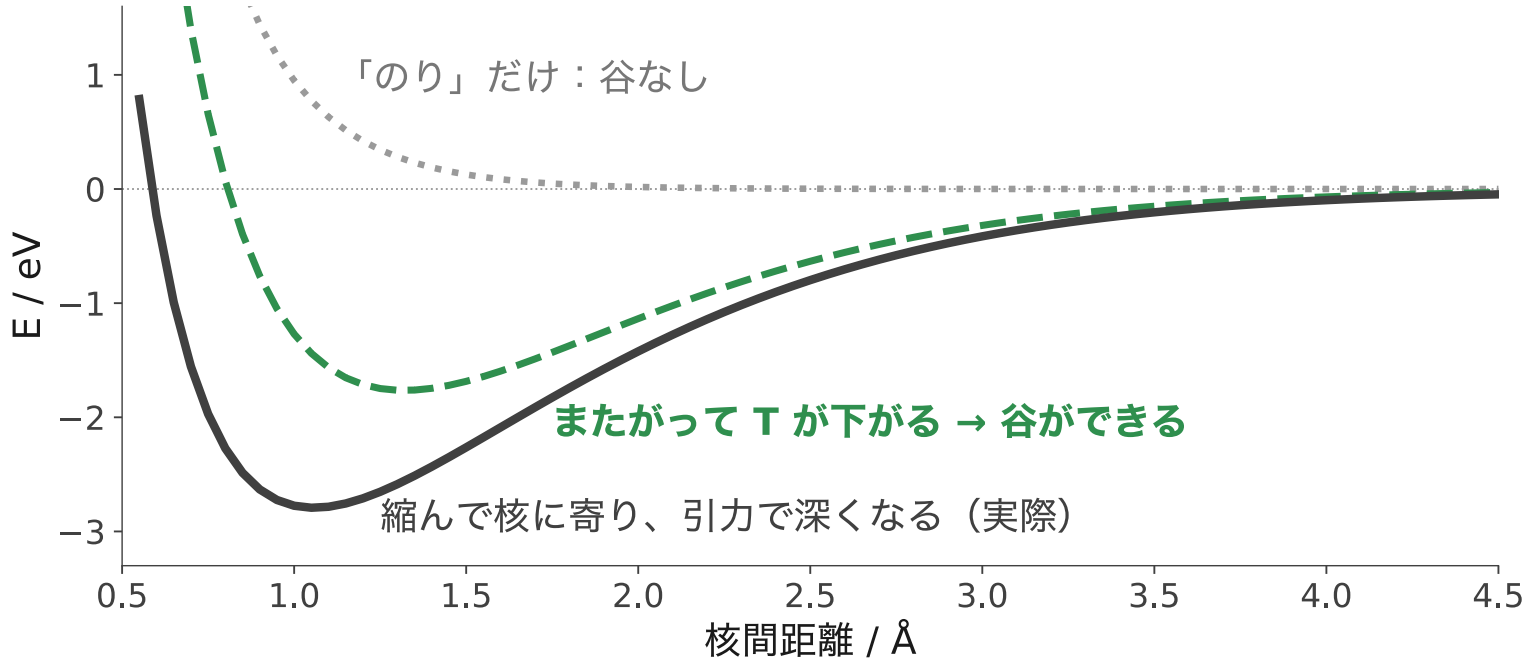
答え　重なって傾きがゆるみ、2 乗の和が減るから



要点：重なると傾きがゆるみ $\langle T \rangle$ が下がる。谷を深くするのは引力

謎 1 の答え 電子の運動エネルギーが下がり、谷ができるから

謎 1：なぜ原子は結びついて、分子になるのか

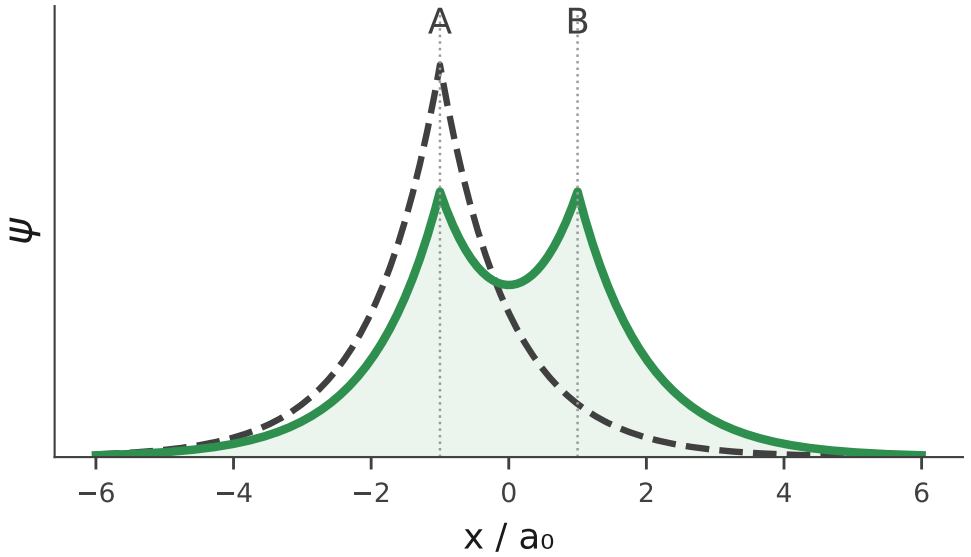


電子 1 個の H_2^+ のエネルギー（離れているときを 0）

またがると傾きがゆるみ、**運動エネルギー**が下がって谷ができる。引力は谷を深くする

発展 5：平衡の谷底でも、運動エネルギーは下がるのか →

謎 2　どんな重ね方なら、原子は結びつくのか

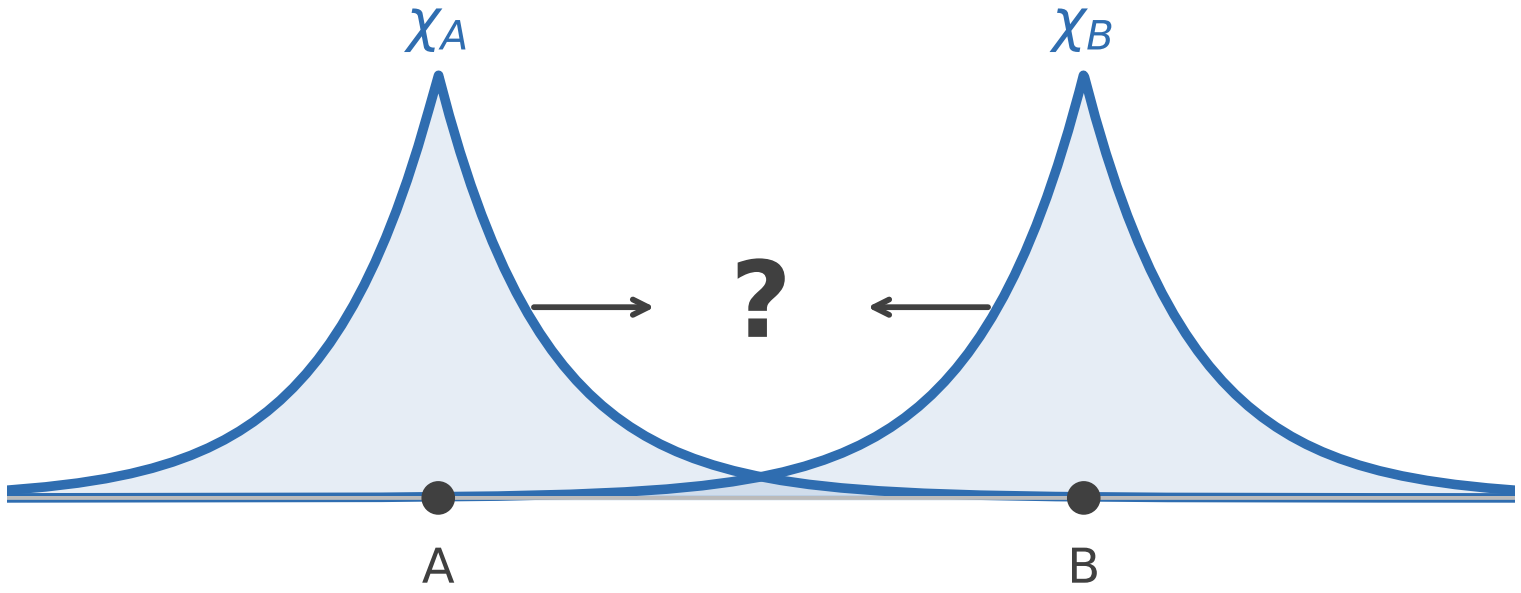


一つの核の波（墨の破線）と、二つの核にまたがった波（緑の実線）

この両核にまたがる波を、どう書けばよいか。重ね方はいくつあり、どれも原子を結びつけるか

分子の中の電子の波を、どう表すか

教科書 §5.3



A の近くでは A の 1s（χ_A）、B の近くでは χ_B に似ているはず

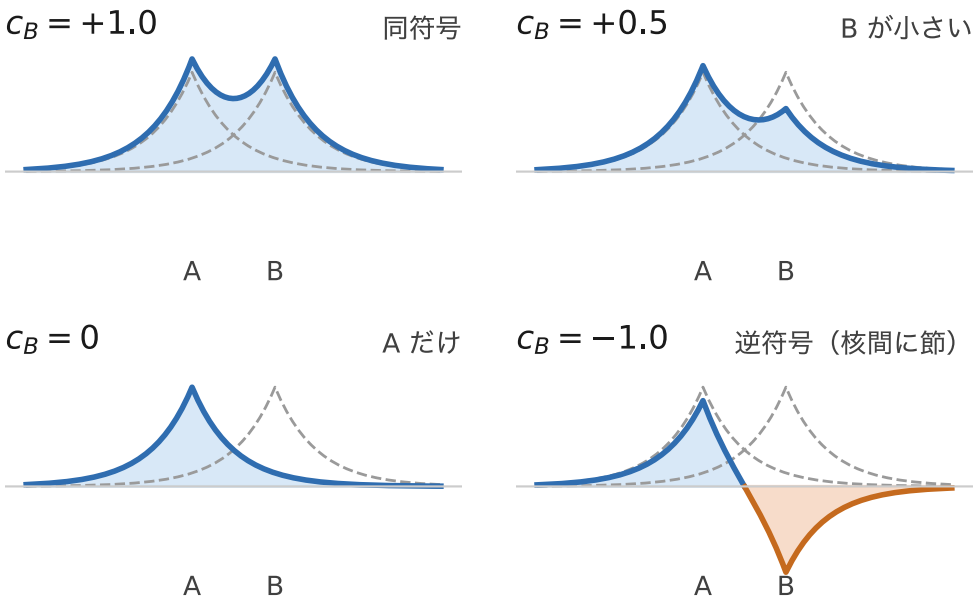
厳密には解けない → 知っている**原子軌道を足し合わせて**近似する

係数を変えると、いろいろな形の軌道ができる

教科書 §5.3

$$\psi = c_A\chi_A + c_B\chi_B + \cdots$$

χ 原子軌道（AO）　ψ 分子軌道（MO）　c_A, c_B 係数（重みと符号）

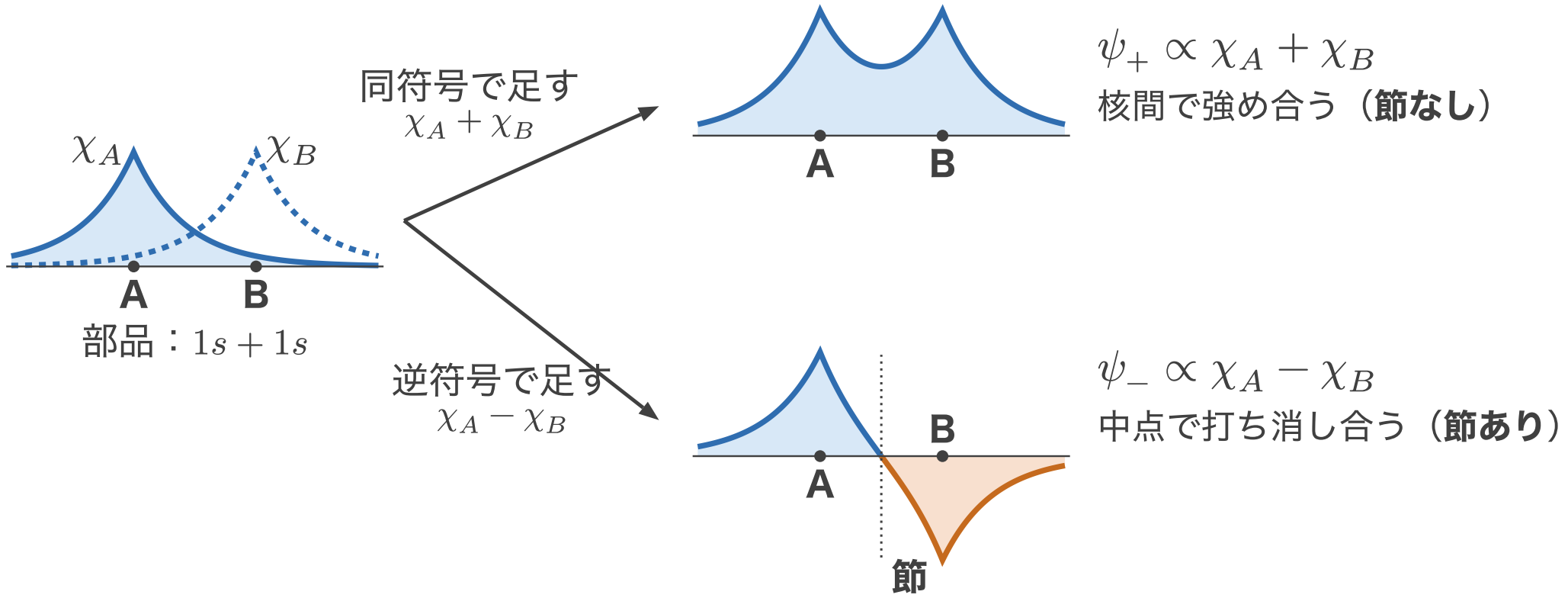


$\psi = \chi_A + c_B\chi_B$。灰の破線が部品の χ_A・χ_B。正＝青、負＝橙

LCAO 近似：部品は同じでも、係数で形が変わる → 分子軌道の候補になる

発展 6：線形結合 ＝ ベクトルの足し算 →

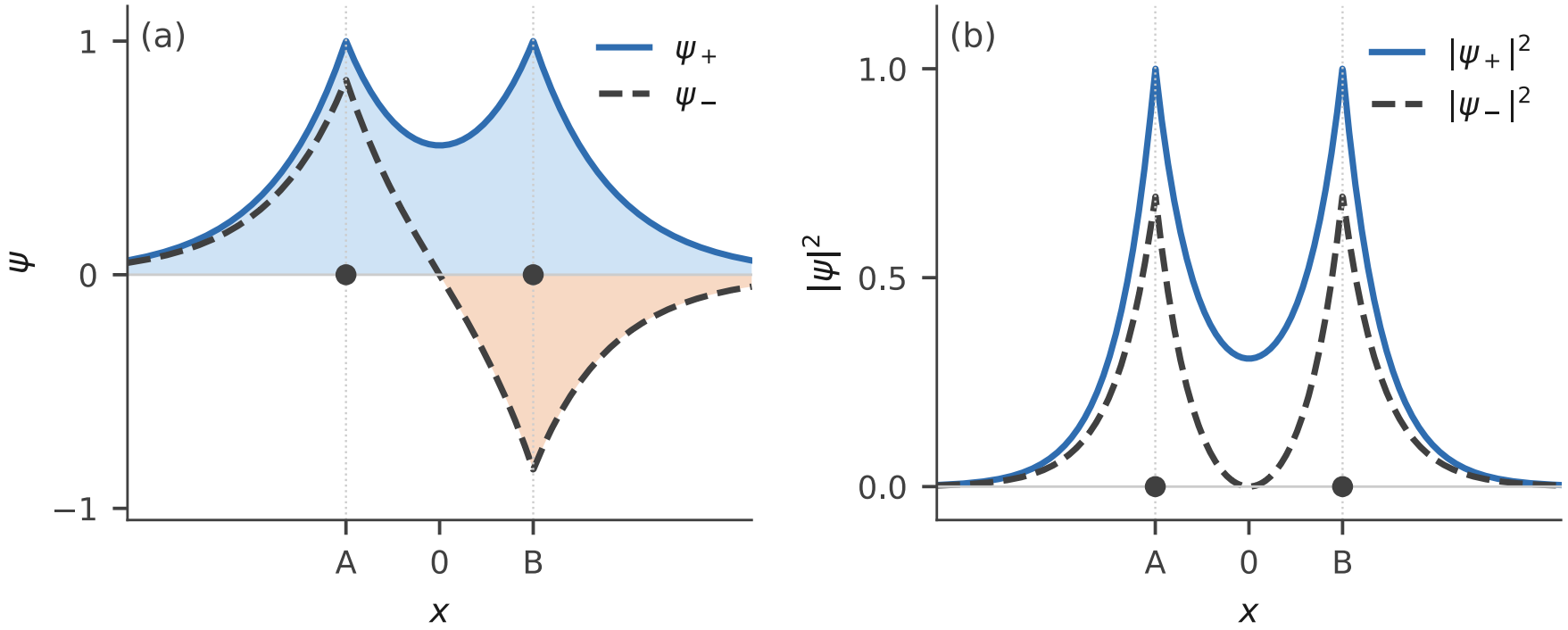
等核二原子では、足し方は何通りあるか



正＝青、負＝橙

A と B は同じ原子 → $|c_A| = |c_B|$。残るのは同符号か逆符号の**二通り**

ψ が負の所に、電子は見つかるのか



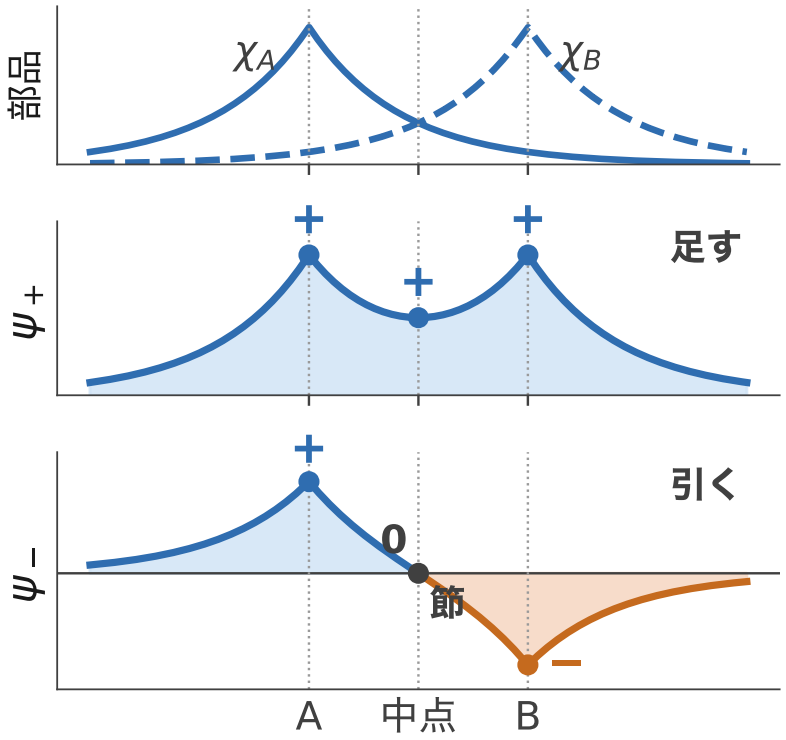
実線 ψ_+、破線 ψ_-。(a) の塗りは符号（正＝青、負＝橙）。(b) $|\psi_+|^2$ は核間でつながり、$|\psi_-|^2$ は中点で 0（規格化なし）

見つかりやすさは $|\psi|^2$：符号は消える。違いは ψ_- の**節**（中点の面で 0、核のあいだに少ない）

読み方 ③　同符号 → 核間にたまる、逆符号 → 中点に節

例題：位置ごとの符号で節を見つける

問題　$\psi_{\pm} = \chi_A \pm \chi_B$ の符号を、核 A の近く・中点・核 B の近くで調べ、核間に節があるかを答えてください



解き方

① AO の符号　χ_A・χ_B はどこでも ＋（図の上）
A の近くは χ_A、B の近くは χ_B が大きい。中点で同じ

② 足す　ψ_+：A の近く ＋、中点 ＋、B の近く ＋

引く　ψ_-：A の近く ＋、中点 0、B の近く −
χ_B 自身は ＋。引くから B の側が −

③ 判定　核間で符号が変われば、その間に 0 の所（節）がある

答え　ψ_+ は節なし、ψ_- は中点に節

演習 B：符号と節を読む

目安 6 分

$\psi = -\chi_A + \chi_B$ について、1・2 の順に答えてください

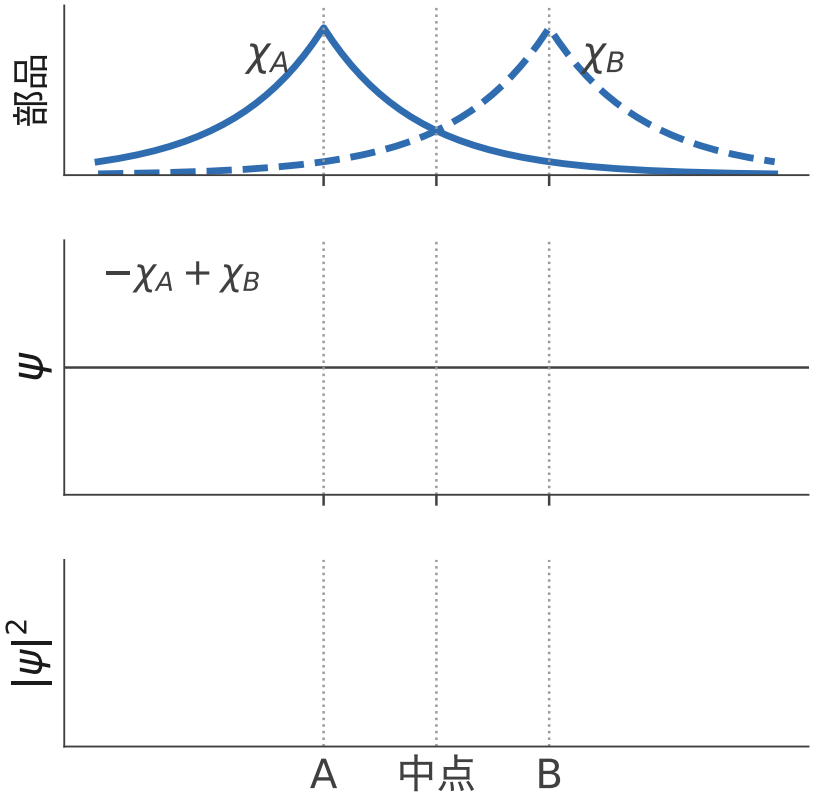
問 1 例題と同じ手順で、核 A の近く・中点・核 B の近くの符号を調べてください。核間に節はありますか ψ_+、ψ_- のどちらと同じ軌道ですか $|\psi|^2$ を使って理由を一言

問 2 この軌道に電子が入ると、ψ_+ に入るときと比べて $\langle T \rangle$ 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

使う読み方

③ 同符号 → 核間にたまる、逆符号 → 中点に節

① またがって重なる → 傾きがゆるみ T が下がる



演習 B の答え（1）

問 1　$-\chi_A + \chi_B$ の節と、どちらと同じ軌道か

① 符号　係数 −1 は χ_A につく（χ_A 自身は +）

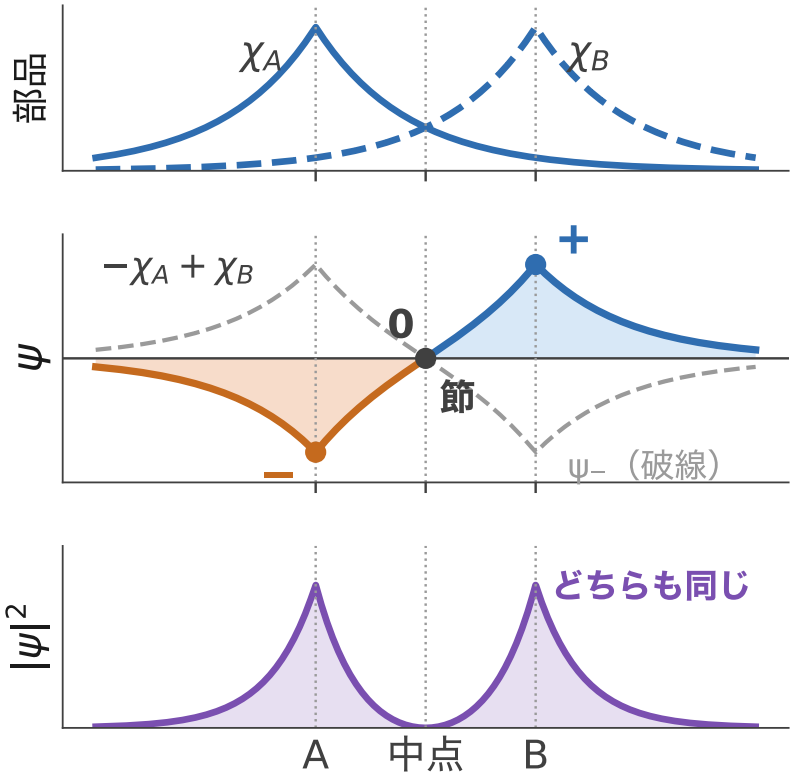
A の近く −、中点 0、B の近く +

② 節　核間で − から + に変わる → 中点に節

③ 比べる　$-\chi_A + \chi_B = -(\chi_A - \chi_B)$

2 乗すると $(-1)^2 = 1 \rightarrow |\psi|^2$ が同じ

答え　核間に節がある。ψ_- と同じ軌道



要点：軌道の性質を決めるのは χ_A と χ_B の相対的な符号。全体の符号は意味をもたない

演習 B の答え（2）

問 2　$\langle T \rangle$ は ψ_+ より上がるか、下がるか

① 物差し　$\langle T \rangle \propto \int (d\psi/dx)^2\, dx$

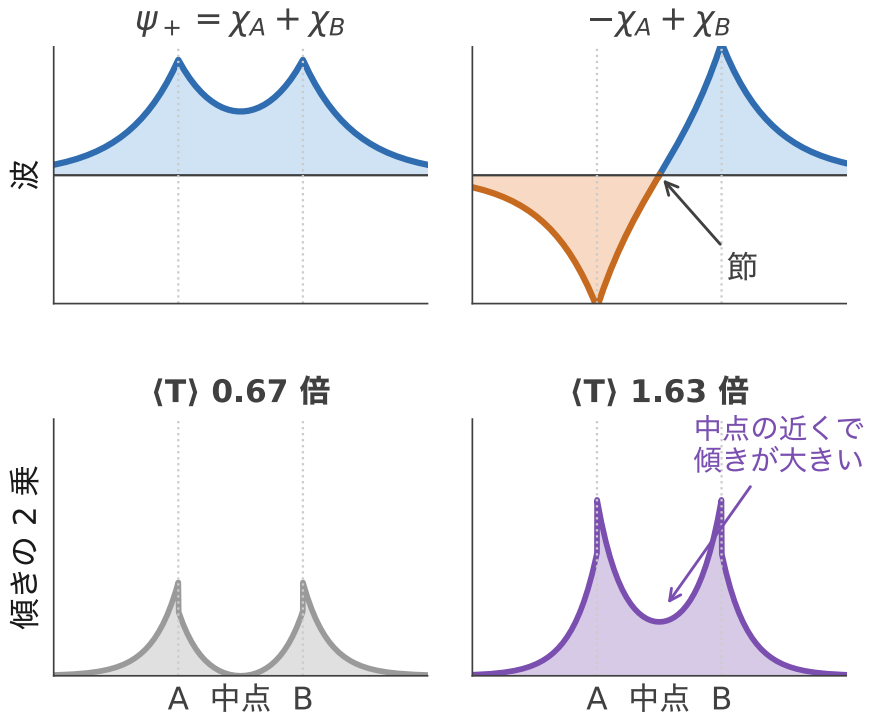
$|\psi|^2$ ではなく、傾きで比べる

② ψ_+　核間でつながり、傾きがゆるやか

③ この軌道　節をはさんで − から ＋ へ急に変わる

中点の近くで、傾きの 2 乗が大きい

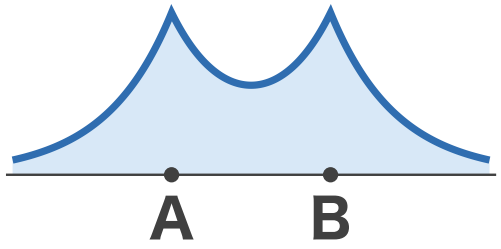
答え　上がる（原子 1 個の 0.67 倍 → 1.63 倍）



要点：節があると、その前後で波が急に変わり、傾きが大きくなって $\langle T \rangle$ が上がる（読み方 ③ と ①）

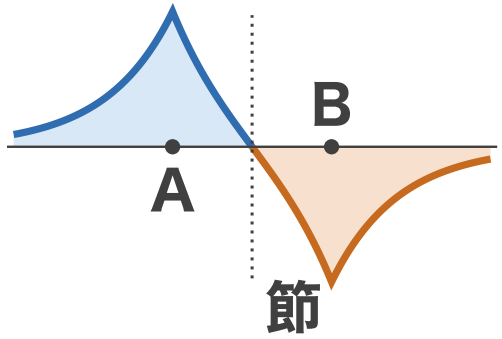
謎 2 の答え 同符号の ψ_+ が結びつけ、逆符号の ψ_- は弱める

謎 2：どんな重ね方なら、原子は結びつくのか



$\psi_+ \propto \chi_A + \chi_B$

核間で強め合う（**節なし**）



$\psi_- \propto \chi_A - \chi_B$

中点で打ち消し合う（**節あり**）

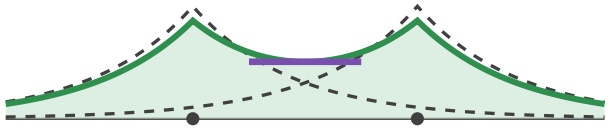
節なし ＝ 結合性軌道：核間に電子がたまり、波もゆるやか → 結びつける

節あり ＝ 反結合性軌道：中点の面で 0、核のあいだに少なく、波も急 → 弱める

AO 2 個 → MO 2 個（N 個なら N 個）

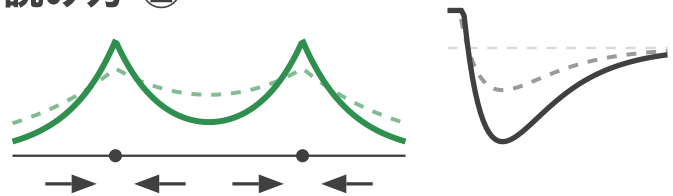
思い出す：今日の読み方 3 か条

読み方 ①



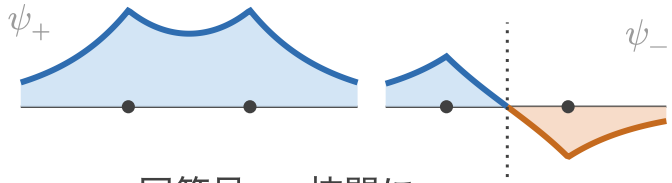
またがって重なる
→ _____ がゆるみ T が _____

読み方 ②



核の近くへ縮む
→ ____ が効き谷が深まる

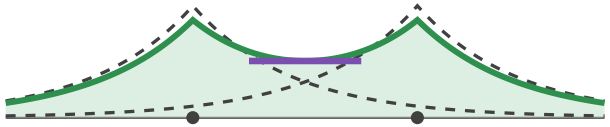
読み方 ③



同符号 → 核間に _____、
逆符号 → 中点に ___

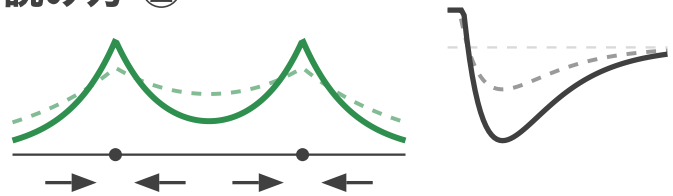
絵を手がかりに、空欄に入る言葉を何も見ずにノートに書く（1 分）

読み方 ①



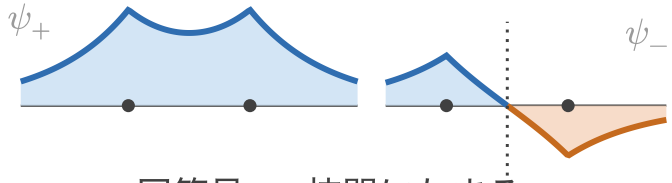
またがって重なる
→ 傾きがゆるみ T が下がる

読み方 ②



核の近くへ縮む
→ 引力が効き谷が深まる

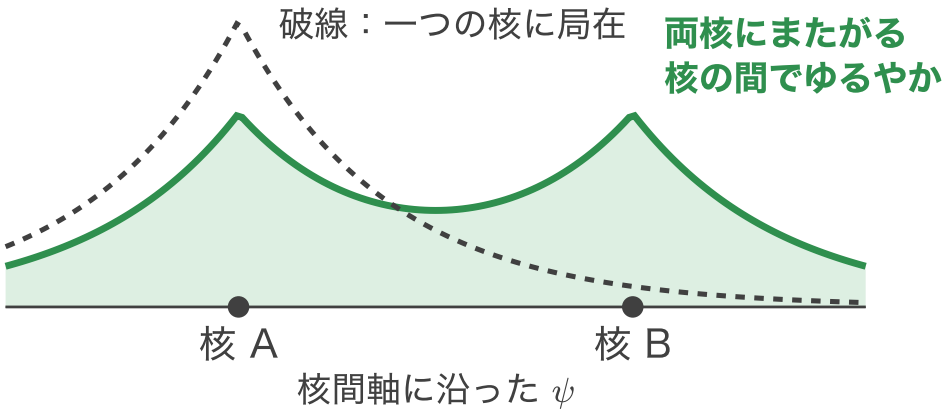
読み方 ③



同符号 → 核間にたまる、
逆符号 → 中点に節

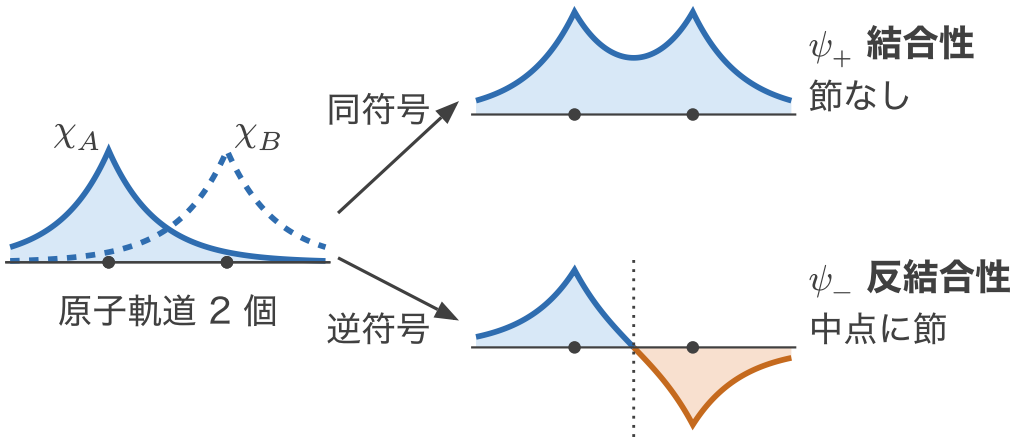
まとめ：二つの謎への答え

謎 1　なぜ原子は結びついて、分子になるのか



またがると、運動エネルギーが下がる

謎 2　どんな重ね方なら、原子は結びつくのか



同符号で重ねる（結合性 ψ_+）

電子が二つの核にまたがると、エネルギーが下がって結合ができる

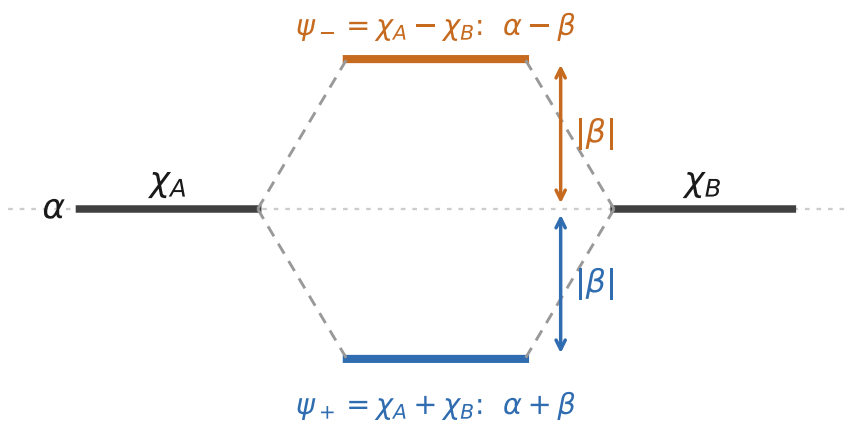
今日の復習

教科書 §5.1〜5.3

どこで	すること
動く図（結合の谷ができるまで）	「＋ またがる」「＋ 縮む」を順に押し、谷ができる理由を読み方 ① で、深くなる理由を ② で言う
動く図（節のある軌道の傾き）	ψ_+ と ψ_- を押し替え、核のあいだの傾きの 2 乗の違いを読み方 ③ と ① で言う
§5.2・章末問題（発展）	ビリアル定理の仮定と式変形、$\Delta\langle T\rangle = -\Delta E$。数理演習 1・2、応用・説明 1
発展の箱	§5.1 運動エネルギーが傾きの 2 乗になる理由と三次元の式、§5.3 線形結合をベクトルの足し算として見る。試験の範囲外

次回予告：第 6 回 化学結合(2)：変分原理と永年方程式

教科書 §5.4〜5.5・第 6 章



次回の謎

係数 c_A, c_B は、どう決まるのか

（異核や原子 3 個以上では、今日の対称性だけでは決まらない）

復習の手引き（第 4 回に配布）の V 節は今日の復習で。中間テストは第 7 回

今日の復習 演習 A・B を解き直す・小テスト第 5 回　**次回の予習** 行列式 $ad - bc$ の計算・教科書 §5.4、§6.1〜6.2

発展：時間があれば・自習用

授業では扱わないことがある枚。試験の範囲外

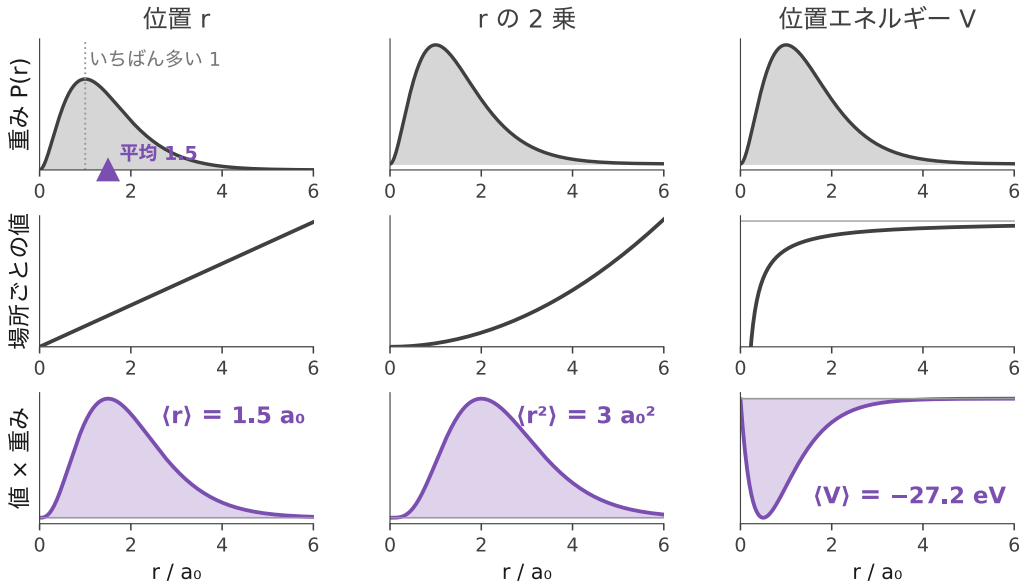
1. 期待値の求め方（1）：重みをつけて平均する
2. 期待値の求め方（2）：演算子を作用させる
3. なぜ、運動エネルギーは傾きの 2 乗なのか
4. 例題：二つの波の $\langle T \rangle$ を比べる
5. 平衡の谷底でも、$\langle T \rangle$ は下がっているのか
6. 線形結合 ＝ ベクトルの足し算

発展 期待値の求め方（1）：重みをつけて平均する

教科書 §6.1・付録 A.3

$$\langle \text{目} \rangle = \sum (\text{目}) \times (\text{確率}) \quad \longrightarrow \quad \langle f \rangle = \int f(r)\, P(r)\, dr$$

サイコロなら (1 ＋ 2 ＋ ⋯ ＋ 6) × 1/6 ＝ 3.5　$P(r)$ 見つかりやすさの重み（水素の 1s では $4r^2e^{-2r}$、第 3 回の動径分布。$\int P\,dr = 1$）



← 本編 p.8 に戻る

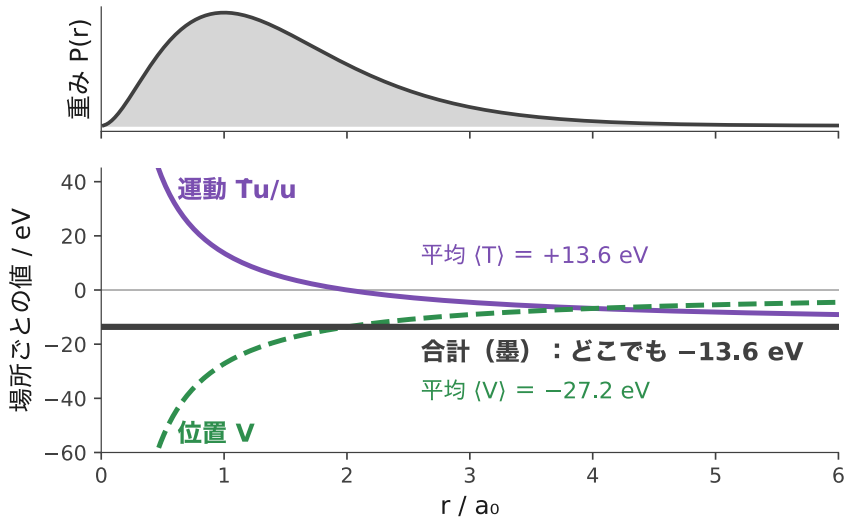
発展 期待値の求め方（2）：演算子を作用させる

教科書 §6.1・付録 A.3

$$\langle A \rangle = \int \psi\, \hat{A}\psi\, d\tau = \int \psi^2 \times \frac{\hat{A}\psi}{\psi}\, d\tau$$

ψ は規格化（$\int \psi^2 d\tau = 1$。していなければ $\int \psi^2 d\tau$ で割る）　$\hat{A}\psi/\psi$ 場所ごとの値

量	演算子 $\hat{A}$	ψ への作用
位置	x	掛ける
位置エネルギー	$V(x)$	掛ける
運動エネルギー	$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}$	二回微分（第 2 回）
全エネルギー	$\hat{H} = \hat{T} + V$	両方



- 水素の 1s（右）：⟨T⟩ = +13.6、⟨V⟩ = −27.2 eV。合計 −13.6 eV はどこでも同じ

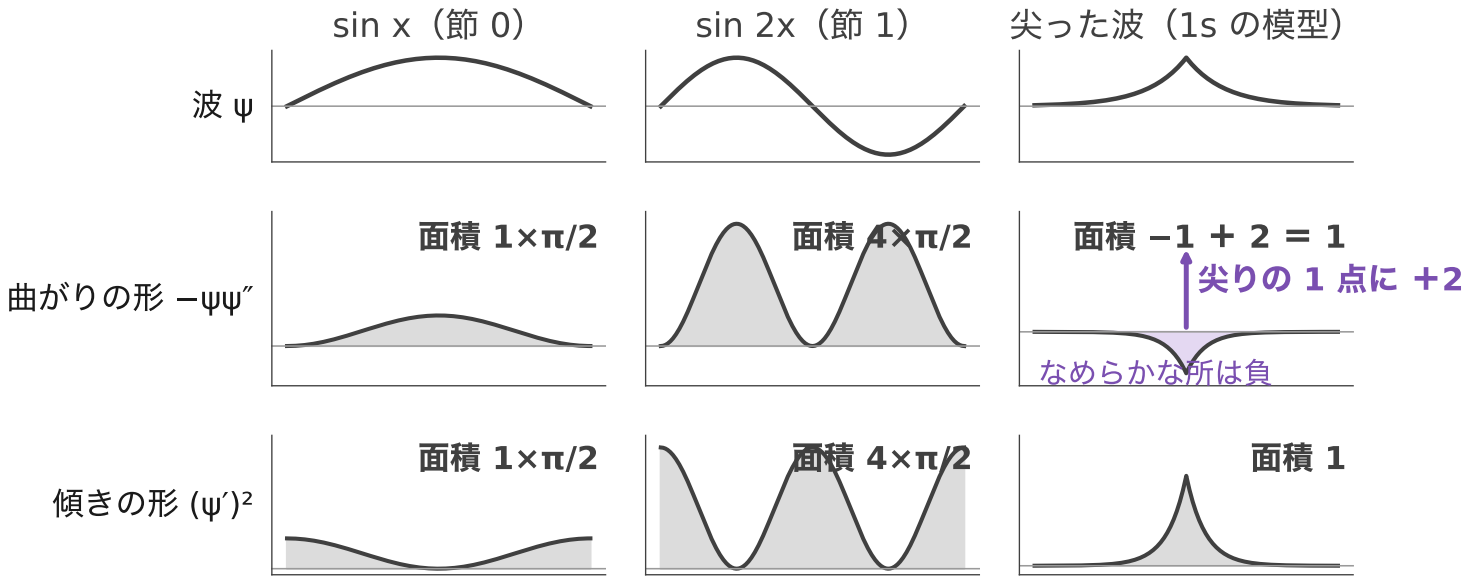
← 本編 p.8 に戻る

発展 なぜ、運動エネルギーは傾きの 2 乗なのか

教科書 §5.1（発展の箱）

$$\langle T \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m}\int \underbrace{\psi\frac{d^2\psi}{dx^2}}_{\text{曲がりの形}}\,dx = \frac{\hbar^2}{2m}\int \underbrace{\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2}_{\text{傾きの形}}\,dx$$

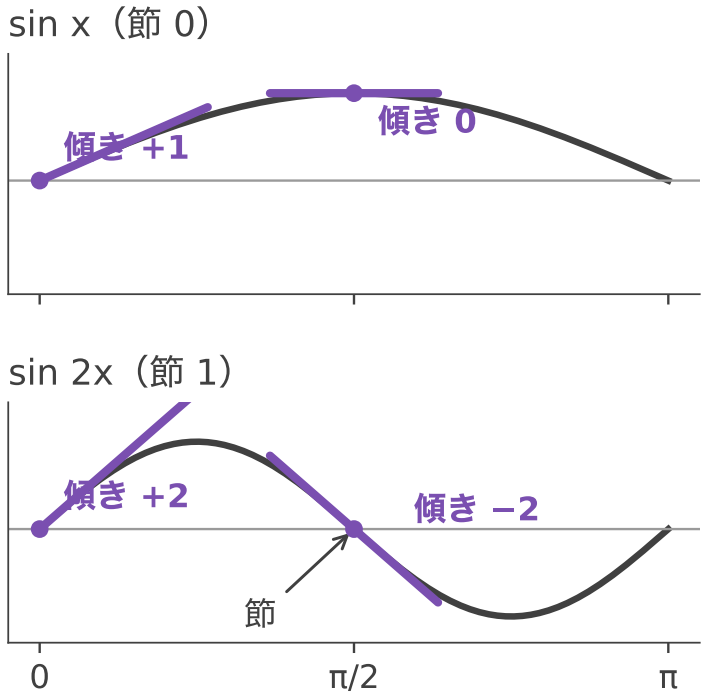
部分積分 $\int \psi\psi''\,dx = \left[\psi\psi'\right] - \int(\psi')^2\,dx$。両端で $\psi = 0$ なので $\left[\psi\psi'\right] = 0$　（ψ' は $d\psi/dx$）



← 本編 p.8 に戻る

発展 例題：二つの波の $\langle T \rangle$ を比べる

問題　区間 $0 \le x \le \pi$ の $\sin x$（節 0）と $\sin 2x$（節 1）の $\langle T \rangle$ の比を求めてください



紫は接線。節で傾きがいちばん急

解き方

① 傾き　$(\sin kx)' = k\cos kx$

② 2 乗の積分　$\int_0^{\pi} k^2 \cos^2 kx\, dx = k^2\pi/2$

$\sin x$ は $\pi/2$、$\sin 2x$ は $4 \times \pi/2$

どちらも $\int \psi^2 dx = \pi/2$ → そのまま比べてよい

③ 比と理由　比は k^2 の比。節の近くは傾きが急

答え　$\sin 2x$ **が 4 倍。節が増えると傾きが急で** $\langle T \rangle$ **が大きい**

← 本編 p.8 に戻る

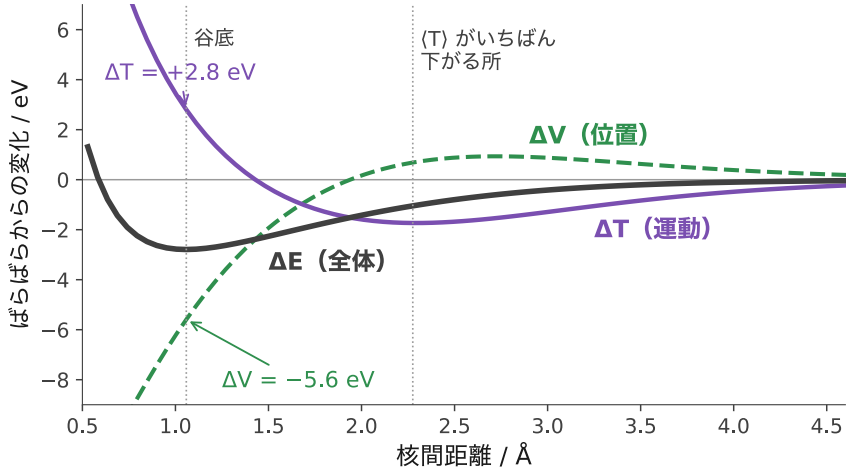
発展 平衡の谷底でも、$\langle T \rangle$ は下がっているのか

教科書 §5.2（発展）

ビリアル定理（クーロン力だけの系が谷底にあるとき）

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

$\langle V \rangle$ 位置エネルギーの平均値　E 全エネルギー　下の図は H_2^+ の厳密な計算（ばらばらからの変化）



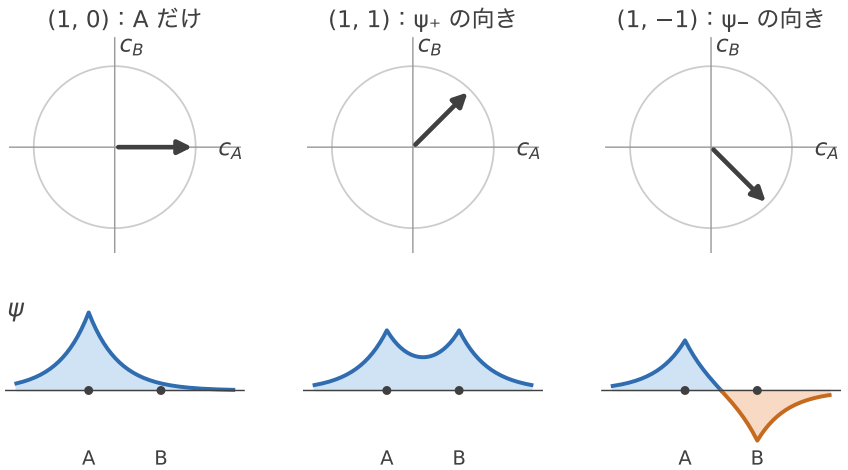
- 近づく途中では先に $\langle T \rangle$ が下がる（本編）。谷底では軌道が縮み、E が下がった分だけ増える

← 本編 p.9 に戻る

発展 線形結合 ＝ ベクトルの足し算

教科書 §5.3 の発展

ベクトル	関数
基底ベクトル $\boldsymbol{e}_x, \boldsymbol{e}_y$ と成分 (v_x, v_y)	原子軌道 χ_A, χ_B と係数 (c_A, c_B)
$\boldsymbol{v} = v_x\boldsymbol{e}_x + v_y\boldsymbol{e}_y$	$\psi = c_A\chi_A + c_B\chi_B$
向きは成分の**比**で決まる	軌道の形は係数の**比と符号**で決まる



- ψ_+ は (1, 1)、ψ_- は (1, −1) の向きで直交。基底が N 本なら MO も N 個

← 本編 p.16 に戻る