

化学結合(2)：LCAO 近似と線形代数

量子化学1 第6回 | 教科書 第5章 (§5.3~5.5)

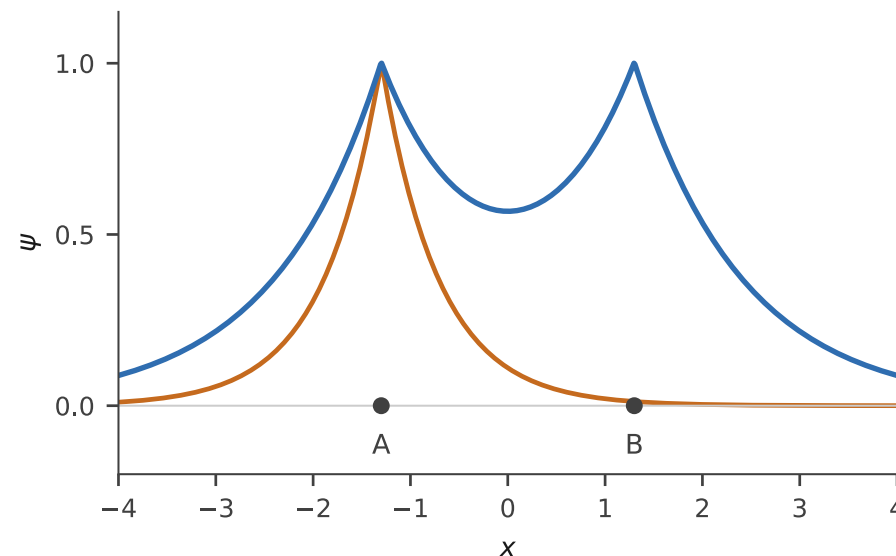
分子軌道は、原子軌道の足し算で作る

前回を思い出す (ノートを見ずに)

1. 化学結合ができていく過程で、本質的に下がるのは何のエネルギーですか。なぜ下がりますか
2. 節をはさんで波が正から負へ急に変わると、運動エネルギーは上がりますか、下がりますか

今日も近似の地図の ③「変分法+LCAO」。前回の結合の物理を、計算できる式にする

問い 1 : 二つの 1s 軌道を重ねると、何ができるか



前回の図。二つの核にまたがった波（青）は勾配がゆるく、運動エネルギーが低い

- H_2 をばらばらにするには、分子 1 個あたり約 4.5 eV が要る

予想を 1 行で書いてください : 二つの 1s 軌道からできる分子軌道はいくつか。そのすべてが結合を強めるか

今日の流れ

教科書 §5.3~5.5

	問い	演習
1	二つの原子軌道から、どんな分子軌道ができるか	A : 位相と節、軌道の数
2	分子軌道のエネルギーは、どんな積分で決まるか	B : 三つの積分の見分け方
3	係数とエネルギーは、どう決まるか	C : 変分原理と $E_{\pm}$

分子軌道を原子軌道の足し算で作る

教科書 §5.3

- **分子軌道** (MO) ψ : 分子の中で電子が広がる範囲を表す軌道
- **原子軌道** (AO) χ : 第 3 回の $1s, 2p, \dots$ 。分子軌道を作るもと
- **LCAO 近似** : 原子軌道の線形結合で分子軌道を近似する

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

$c_A, c_B, \dots$ 係数 (各原子軌道の寄与の重みと符号)

線形結合 = ベクトルの足し算

ベクトル	関数
基底ベクトル $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y$	原子軌道 χ_A, χ_B
成分 (v_x, v_y)	係数 (c_A, c_B)
$\mathbf{v} = v_x \mathbf{e}_x + v_y \mathbf{e}_y$	$\psi = c_A \chi_A + c_B \chi_B$
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

- 関数の形は χ で決まっている。決めるのは成分 c_A, c_B だけ

等核二原子：符号で二通りに分かれる

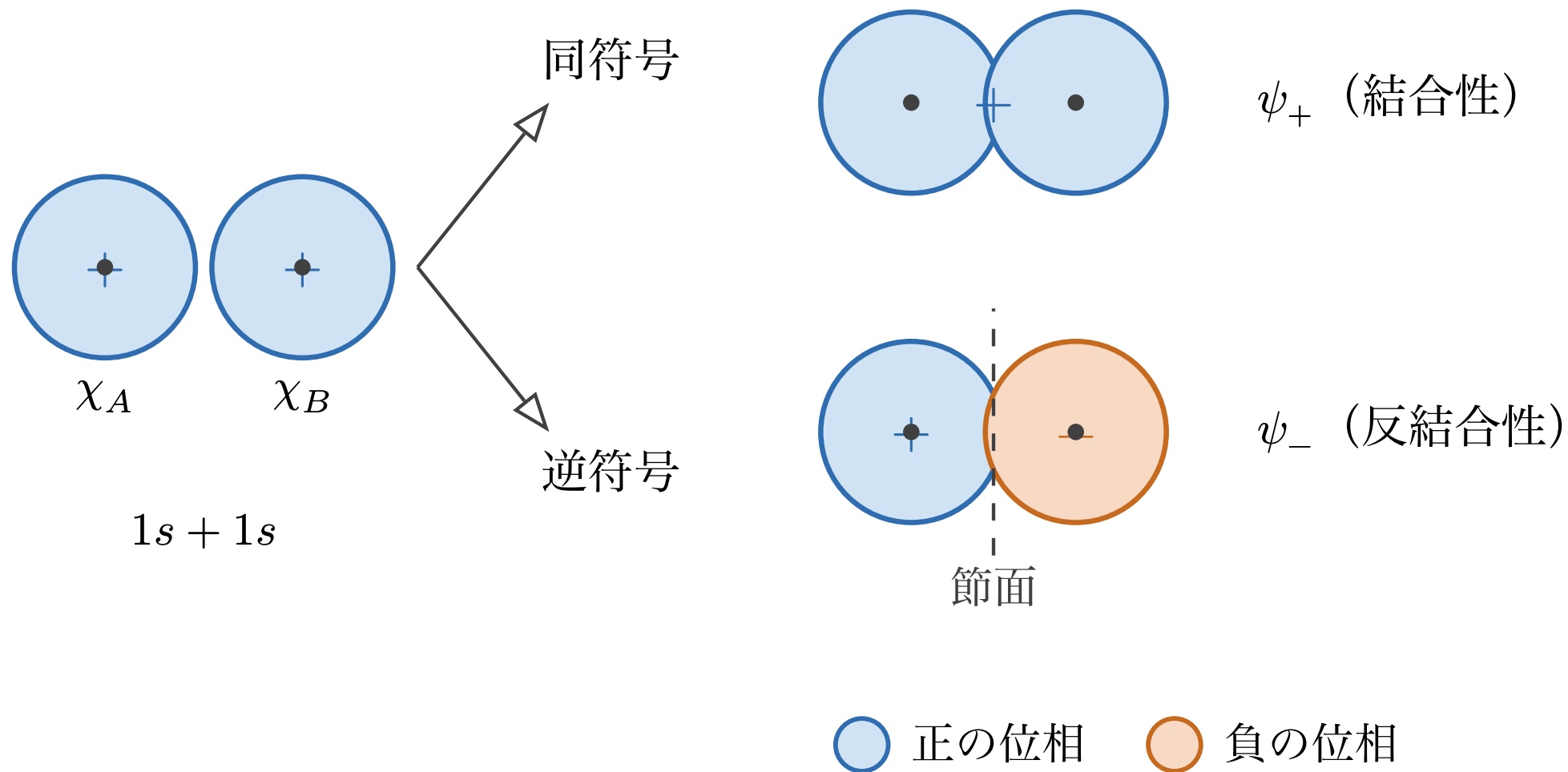
H_2^+ 、 H_2 では、各原子の $1s$ を一つずつ使って $\psi = c_A\chi_A + c_B\chi_B$

- A と B は同じ原子 $\rightarrow$ 入れ替えても $|\psi|^2$ は同じ $\rightarrow |c_A| = |c_B|$
- 残るのは、同符号で足すか、逆符号で足すかの二通り

$$\psi_+ \propto \chi_A + \chi_B, \quad \psi_- \propto \chi_A - \chi_B$$

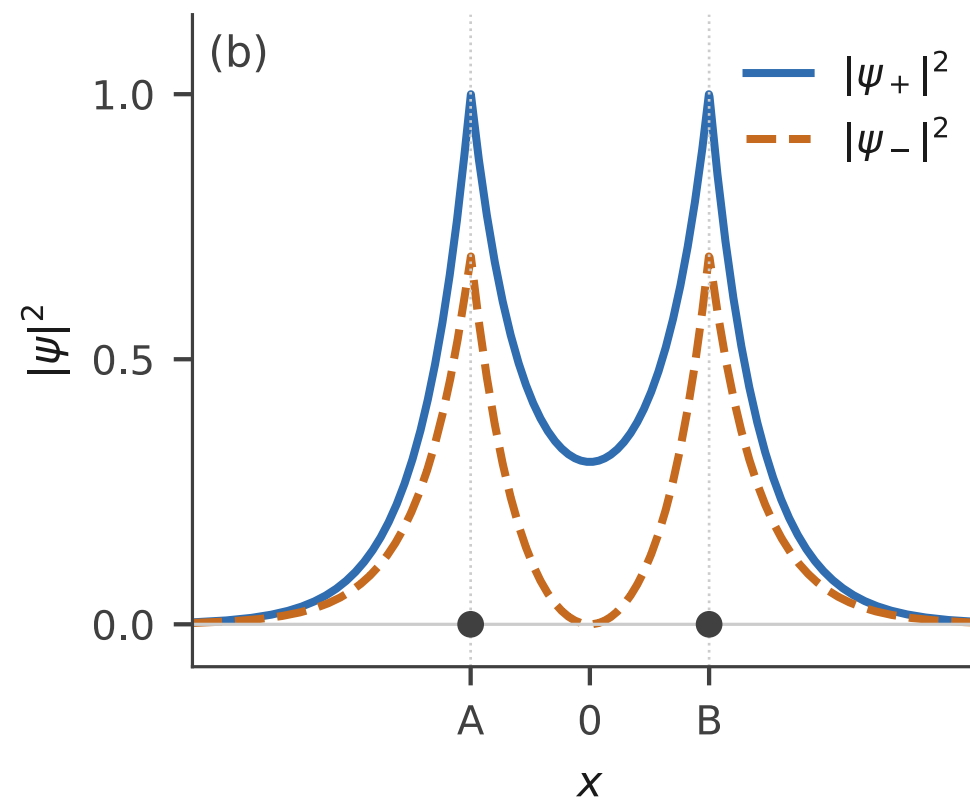
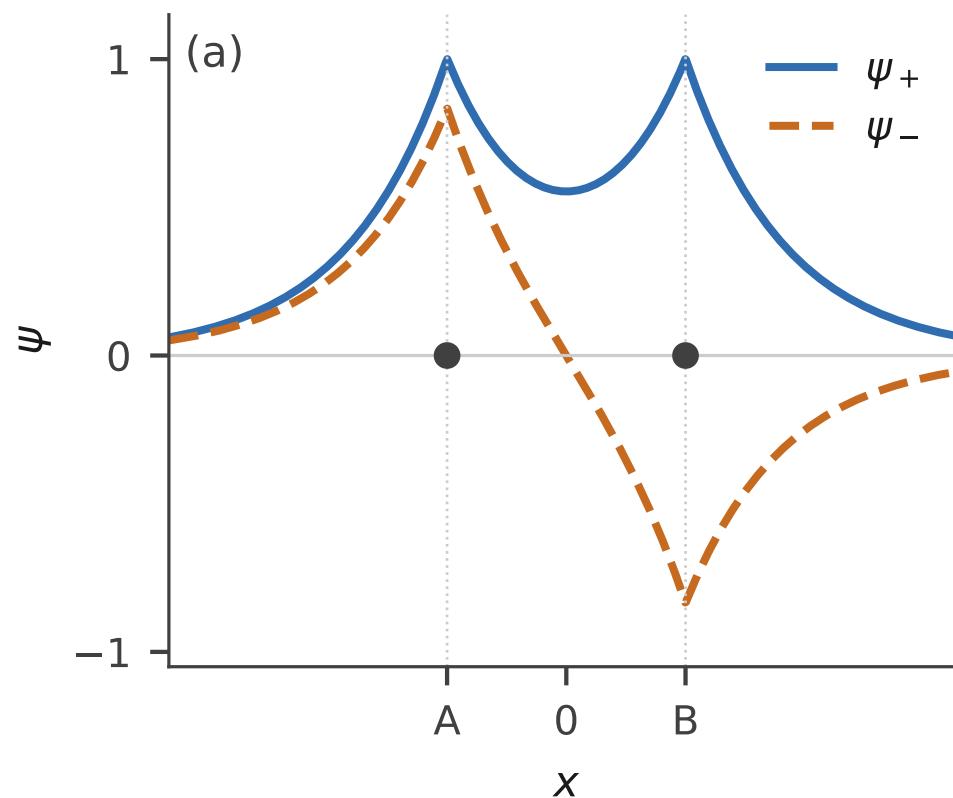
ψ_+ を結合性軌道、 ψ_- を反結合性軌道と呼ぶ。

位相の合成：同符号は強め合い、逆符号は節を作る



正=青、負=橙。 ψ_+ は核間で強め合って節なし、 ψ_- は核間に節面

核間軸に沿って見る: ψ と $|\psi|^2$



(a) ψ_- (橙) は中点で符号を変える。(b) $|\psi_+|^2$ は核間でつながり、 $|\psi_-|^2$ は中点で 0

- 電子の見つかりやすさは $|\psi|^2$ 。 ψ_- の橙の側にも、青の側と同じように電子は見つかる

例題：位置ごとの符号で節を見つける

- ① **位置ごとに χ_A 、 χ_B の符号と大小を書く** どちらもどこでも +。核 A の近くは χ_A が大きく、中点では同じ大きさ、核 B の近くは χ_B が大きい
- ② **係数の符号をつけて足す** $\psi_+ = \chi_A + \chi_B$: 核 A の近く +、中点 + (強め合う)、核 B の近く +
 $\psi_- = \chi_A - \chi_B$: 核 A の近く +、中点 **0**、核 B の近く -
- ③ **節を探す** 核間で符号が変われば節 → **反結合性**。変わらなければ**結合性** → ψ_+ は結合性、 ψ_- は反結合性

⚠ ② 符号は χ_B の係数につく : χ_B 自身はどこでも + (引くから B 側が -)

軌道の数是不変

- 2 個の原子軌道 $\rightarrow$ 2 個の分子軌道 (ψ_+ と ψ_-)
- 一般に N 個の原子軌道 $\rightarrow$ N 個の分子軌道
- どれも他の足し合わせでは作れない (**線形独立**。ベクトルの独立な軸の本数と同じ)
- 反結合性軌道も捨てられない。電子が入ると結合を弱める

演習 A : 位相と節、軌道の数

1. 原子軌道 6 個を線形結合すると、分子軌道はいくつできますか
2. $\psi = -\chi_A + \chi_B$ について、例題と同じ手順で、位置ごと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
3. 最初に書いた予想を見直し、問い 1 (二つの 1s 軌道からできる分子軌道の数、そのすべてが結合を強めるか) に答えてください

演習 A の答え

1 N 個の AO から N 個の MO $\rightarrow$ 6 個

2 ① 例題の手順 : 係数 -1 は χ_A につく (χ_A 自身はどこでも $+$) $\rightarrow$ 核 A の近く $-$ 、中点 0 、核 B の近く $+$ $\rightarrow$ 核間に**節がある**

2 ② $-\chi_A + \chi_B = -(\chi_A - \chi_B) : \psi_-$ の全体に -1 を掛けただけで、 $|\psi|^2$ は同じ $\rightarrow \psi_-$ **と同じ反結合性軌道**

3 AO 2 個 $\rightarrow$ MO 2 個で、**二つ**できる。同符号の ψ_+ は核間で強め合い (節なし)、電子を集める結合性軌道。逆符号の ψ_- は核間に節をもつ反結合性軌道で、電子が入ると**結合を弱める**

要点 : 同符号で足すと結合性 (節なし)、逆符号で足すと反結合性 (核間に節)。 N 個の AO から N 個の MO

三つの積分

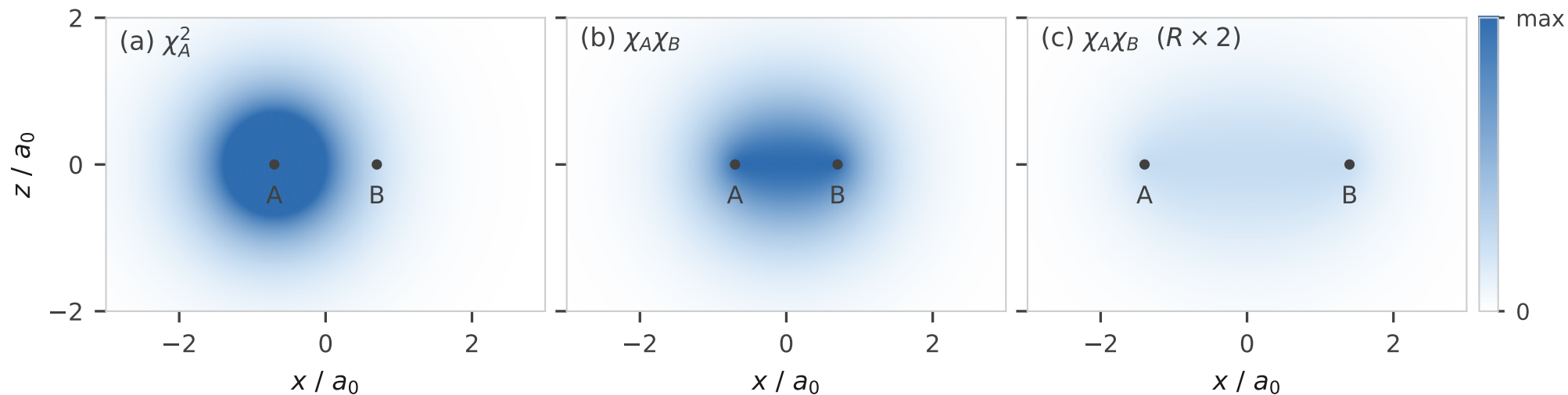
教科書 §5.4

LCAO の ψ のエネルギーは、原子軌道ではさんだ三種類の積分で書ける

名前	式	意味	値
重なり積分 S	$\int \chi_A^* \chi_B d\tau$	二つの軌道の重なり	$0 < S < 1$ (単位なし)
クーロン積分 α	$\int \chi_A^* \hat{H} \chi_A d\tau$	原子軌道の準位の高さ	$\alpha < 0$
共鳴積分 β	$\int \chi_A^* \hat{H} \chi_B d\tau$	二つの軌道が混ざる強さ	$\beta < 0$

- 同じ軌道どうしの $\int \chi_A^* \chi_A d\tau$ は 1 (規格化)

積分が重みをもつ場所



(a) α の主な重み χ_A^2 は核 A のまわり。(b) $\chi_A \chi_B$ は核間に集中。(c) 核を 2 倍離すと薄くなる

- 核を遠ざけると S と β は 0 へ
- α は原子に固有の量として残る

例題：積分の式から、どれかを見分ける

- ① $\hat{H}$ が入っているか 入っていない $\rightarrow S$ (単位なし)。入っている $\rightarrow \alpha$ か β (エネルギー、負)
- ② 左右が同じ原子の軌道か 同じ $\rightarrow \alpha$ (その原子の準位の高さ)。違う $\rightarrow \beta$ (混ざる強さ)
- ③ 核を遠ざけるとどうなるか S と β は 0 へ、 α は残る

⚠ 記号を暗記で当てない : S , α , β は ① $\rightarrow$ ② の順に式の形から読む

例
$$\int \chi_A^* \hat{H} \chi_B d\tau$$

- ① $\hat{H}$ あり $\rightarrow$ ② A と B で違う $\rightarrow \beta$

準位を分裂させるのは β

- α : それぞれの原子軌道の**準位の高さ**。結合の強さではない
- β : 二つの準位を、結合性（下）と反結合性（上）に**分裂させる**。分裂の幅は $|\beta|$ で決まる
- $\beta = 0$ なら、二つの原子軌道は同じ高さ α に並んだまま（分裂しない）
- β は**負**。「 $\beta > 0$ 」と取り違えると、準位の上下が逆になる

実応用： $|\beta|$ が大きいほど電子は動きやすい

教科書 §5.4.1

- 同じ原子軌道を N 個一列に並べる（ポリアセチレンの炭素鎖）
- 隣どうしが β で結ばれ、 N 個の準位が幅をもった帯（バンド）に広がる
- バンドの幅は $|\beta|$ に比例
- $|\beta|$ が大きい（軌道がよく重なり、非局在化が強い）→ バンドが広い → 電子が動きやすい
- → 導電性高分子・有機半導体の設計（量子化学2 の第 13・14 章）

演習 B : 三つの積分の見分け方

1. $\int \chi_B^* \hat{H} \chi_B d\tau$ と $\int \chi_B^* \chi_A d\tau$ は、それぞれ $S \cdot \alpha \cdot \beta$ のどれですか
2. 二つの原子の核間距離を十分に大きくすると、 $S \cdot \alpha \cdot \beta$ はそれぞれどうなりますか。そのとき二つの準位は分裂しますか
3. 高分子 P と Q で、隣り合う炭素のあいだの $|\beta|$ は P のほうが大きい。バンドが広く、電子が動きやすいのはどちらですか。理由を一言で

演習 B の答え

1 $\int \chi_B^* \hat{H} \chi_B d\tau$: 例題の ① $\hat{H}$ あり $\rightarrow$ ② 同じ原子 $\rightarrow \alpha$ (原子 B の準位の高さ)

1 $\int \chi_B^* \chi_A d\tau$: 例題の ① $\hat{H}$ なし $\rightarrow S$

2 ① 例題の ③ : 核を遠ざけると S と β は 0 に近づく。 α は原子に固有の値のまま

2 ② 分裂させるのは $\beta \rightarrow \beta = 0$ なので分裂しない (二つとも α の高さ)

3 バンドの幅は $|\beta|$ に比例 $\rightarrow P$ 。 $|\beta|$ の大きい P のほうが広く、電子が非局在化して動きやすい

要点 : S は重なり (単位なし)、 α は準位の高さ、 β は混ざる強さ。 $\alpha < 0$ 、 $\beta < 0$ 。分裂を生むのは β

問い 2 : 係数 c_A, c_B は、どう決まるか

教科書 §5.5

- 等核二原子では、対称性から $|c_A| = |c_B|$ と分かった
- 異核 (A と B が別の原子) では、 c_A と c_B の大きさが違う

c_A と c_B を決める一般的な原理は何か

変分原理：試行関数のエネルギーは真の値を下回らない

$$E[\psi] \geq E_0$$

試しに用意した波動関数（**試行関数**）で計算したエネルギー $E[\psi]$ は、真の基底状態エネルギー E_0 以上。

- 試行関数がどれだけ外れていても、下限は E_0
- $\rightarrow c_A, c_B$ を動かして $E[\psi]$ を**最小**にした所が、LCAO の枠内での最良の近似
- 低いエネルギーを与える試行関数ほど、よい近似

結果：結合性・反結合性軌道のエネルギー

$E[\psi]$ を最小にする計算（**永年方程式**、第 8 回）を等核二原子で解くと

$$E_{\pm} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}$$

E_{+} が結合性軌道 ψ_{+} 、 E_{-} が反結合性軌道 ψ_{-} のエネルギー。

- 重なりを無視 ($S = 0$) すると、分母が 1 になる

$$E_{\pm} = \alpha \pm \beta$$

例題： $E_{\pm}$ と分裂幅を求める ($S = 0$)

設定 等核二原子で $\alpha = -13.6 \text{ eV}$ 、 $\beta = -2.7 \text{ eV}$ (教科書 §5.5 の例題)。前のスライドの $S = 0$ の式を使う

① $S = 0$ の式 $E_{\pm} = \alpha \pm \beta$ に代入する $\rightarrow E_{\pm} = (-13.6) \pm (-2.7)$

② 符号ごとに代入

$$E_{+} = \alpha + \beta = (-13.6) + (-2.7) = -16.3 \text{ eV}$$

$$E_{-} = \alpha - \beta = (-13.6) - (-2.7) = -10.9 \text{ eV}$$

③ 上下の確認 $\beta < 0$ なので $\alpha + \beta < \alpha - \beta \rightarrow E_{+}$ (結合性) が下

④ 分裂幅 $E_{-} - E_{+} = -2\beta = 2|\beta| = 2 \times 2.7 = 5.4 \text{ eV}$

⚠ ② 符号を落とさない： $-(-2.7) = +2.7$ ③ 「+ だから上」ではない： E_{+} が下

重なり S を含めると、分裂は非対称になる

$$E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}, \quad E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}$$

$S > 0$ では、 E_+ は 1 より大きい数で、 E_- は 1 より小さい数で割る。

- 結合性の下がり幅 $\alpha - E_+ : S = 0$ のときより**小さい**
- 反結合性の上がり幅 $E_- - \alpha : \text{下がり幅より}\mathbf{大きい}$
- α を中心に**非対称**に割れる ($S = 0$ なら上下対称)

演習 C : 変分原理と $E_{\pm}$

1. ある分子に試行関数を二つ当てて、 $E[\psi_1] = -30.4 \text{ eV}$ 、 $E[\psi_2] = -31.1 \text{ eV}$ を得ました。どちらがよい近似ですか。真の E_0 が -30.8 eV ということはありえますか
2. 等核二原子で $\alpha = -9.5 \text{ eV}$ 、 $\beta = -2.4 \text{ eV}$ 、 $S = 0$ のとき、 E_+ 、 E_- と分裂幅を求めてください
3. 2 と同じ α 、 β で $S = 0.10$ とすると、 E_+ 、 E_- はいくらですか。 α からの下がり幅と上がり幅を比べてください

演習 C の答え

1 変分原理 $E[\psi] \geq E_0$: 低いほどよい近似 $\rightarrow$ エネルギーの低い ψ_2 。 E_0 はどの $E[\psi]$ より低く $E_0 \leq -31.1 \text{ eV} \rightarrow -30.8 \text{ eV}$ は**ありえない**

2 ① $E_+ = \alpha + \beta = (-9.5) + (-2.4) = -11.9 \text{ eV}$ (結合性、下)

2 ② $E_- = \alpha - \beta = (-9.5) - (-2.4) = -7.1 \text{ eV}$ (反結合性、上)

2 ③ 分裂幅 $2|\beta| = 2 \times 2.4 = 4.8 \text{ eV}$

3 ① $E_{\pm} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}$: $E_+ = -11.9/1.10 \approx -10.8 \text{ eV}$ 、 $E_- = -7.1/0.90 \approx -7.9 \text{ eV}$

3 ② 下がり幅 $\alpha - E_+$ は **1.3 eV**、上がり幅 $E_- - \alpha$ は **1.6 eV** $\rightarrow$ 上がり幅のほうが大きい (非対称)

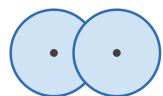
要点 : 係数はエネルギー最小で決める (変分原理)。 $S = 0$ で $E_{\pm} = \alpha \pm \beta$ 、 $\beta < 0$ なので $\alpha + \beta$ が下、分裂幅は $2|\beta|$

まとめ：問い 1・問い 2 への答え

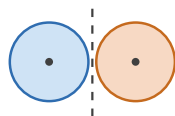
問い 1 二つの 1s 軌道を重ねると、何ができるか

① 二つの原子軌道から、どんな分子軌道ができるか

$$\psi_{\pm} \propto \chi_A \pm \chi_B$$



ψ_+ 結合性
核間で強め合う、節なし



ψ_- 反結合性
核間に節（破線）

色は ψ の符号。 $|\psi|^2$ では符号が消える
→ 橙の側にも電子は見つかる

N 個の AO $\rightarrow N$ 個の MO (線形独立)

分子軌道は二つできる。反結合性の ψ_- は
電子が入ると結合を弱める (問い 1 の答え)

問い 2 係数 c_A, c_B は、どう決まるか

② 分子軌道のエネルギーは、どんな積分で決まるか

$$S = \int \chi_A^* \chi_B d\tau \quad \text{重なり} \quad 0 < S < 1$$

$$\alpha = \int \chi_A^* \hat{H} \chi_A d\tau \quad \text{準位の高さ} \quad \alpha < 0$$

$$\beta = \int \chi_A^* \hat{H} \chi_B d\tau \quad \text{混ざる強さ} \quad \beta < 0$$

見分け方: $\hat{H}$ なし $\rightarrow S$

$\hat{H}$ ありで同じ原子 $\rightarrow \alpha$ 、違う原子 $\rightarrow \beta$

核を遠ざけると S と β は 0 へ、 α は残る

準位を分裂させるのは β 。 α は準位の高さで、
結合の強さではない。 $\beta = 0$ なら分裂しない

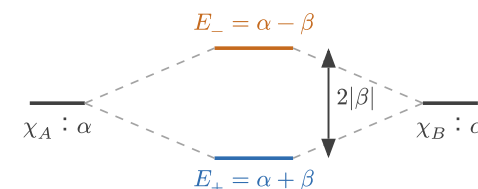
実応用: $|\beta|$ が大きいほどバンドが広く、
電子が動きやすい (導電性高分子)

③ 係数とエネルギーは、どう決まるか

変分原理
 $E[\psi] \geq E_0$ 試行関数のエネルギーは
真の値を下回らない

c_A, c_B を動かして $E[\psi]$ を最小にする
(問い 2 の答え)

$$E_{\pm} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}$$



$S = 0$ の図。 $\beta < 0$ なので E_+ が下
 $S > 0$ では上がり幅のほうが大きい (非対称)

共通: LCAO 近似 $\psi = c_A \chi_A + c_B \chi_B + \dots$ (原子軌道 χ の線形結合 = ベクトルの足し算)
関数の形は χ で決まっている。決めるのは係数 (c_A, c_B) で、軌道の形は係数の比と符号で決まる

△ 符号は χ_B の係数につく (χ_B 自身は +) △ S, α, β は式の形で読む △ 符号を落とさない: $-(-2.7) = +2.7$ △ 「+ だから上」ではない: E_+ が下

教科書で読む範囲

教科書 §5.4~5.5・付録

節	内容
§5.4・付録 A.2	複素共役 χ^* の扱い
§5.4.1	バンドの幅が $4 \beta $ になる理由 (第 13 章)
§5.5・付録 A.3	期待値 $E[\psi]$ の式と計算
第 6 章	永年方程式と $E_{\pm} = (\alpha \pm \beta)/(1 \pm S)$ の導出 (第 8 回)

- 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 7 回 中間テスト（概念理解）

第 I 部 総合演習 A

範囲 教科書 第 1~5 章（第 1~6 回の講義）。発展の §2.2.1 トンネル効果、§5.2 ビリアル定理は範囲外

- 全問マークシート四択 25 問、60 分。与える定数・式は問題用紙の冒頭に印刷
- 関数電卓可（通信機能付きは不可）。教科書・ノートは不可
- 正答と一行解説は、試験後 1 週間以内に manaba で公開

今日の復習 演習 A~C を解き直す。小テスト第 6 回を受ける。復習の手引きの目標 21（今日の範囲）に取り組む

次回までに 復習の手引き（第 5 回に manaba で配布）で、× の目標から第 1~6 回を復習する。各章の「よくある誤解」を重点的に