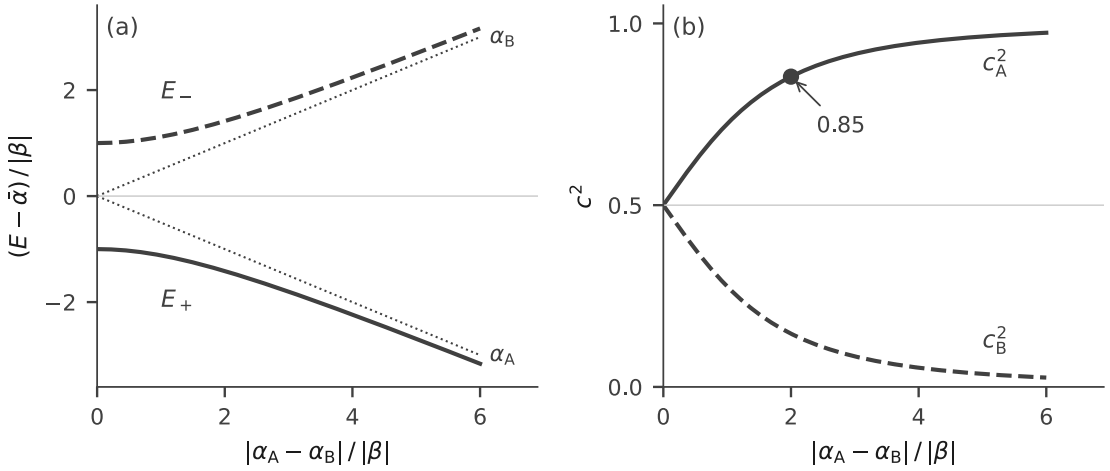
混成軌道とヒュッケル法(1)

量子化学1 第 10 回 ｜ 教科書 第 7 章（§7.3）・第 8 章（§8.1〜8.2）

メタンは、なぜ正四面体なのか

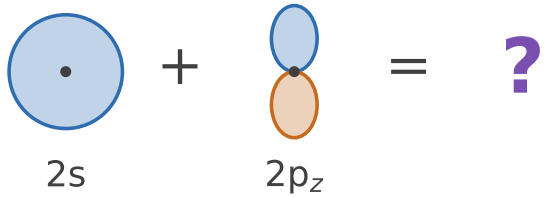
前回の復習



1　前回の謎 2：HF の結合性軌道の電子は、F 側に全部寄りましたか。寄り方は何で決まりましたか

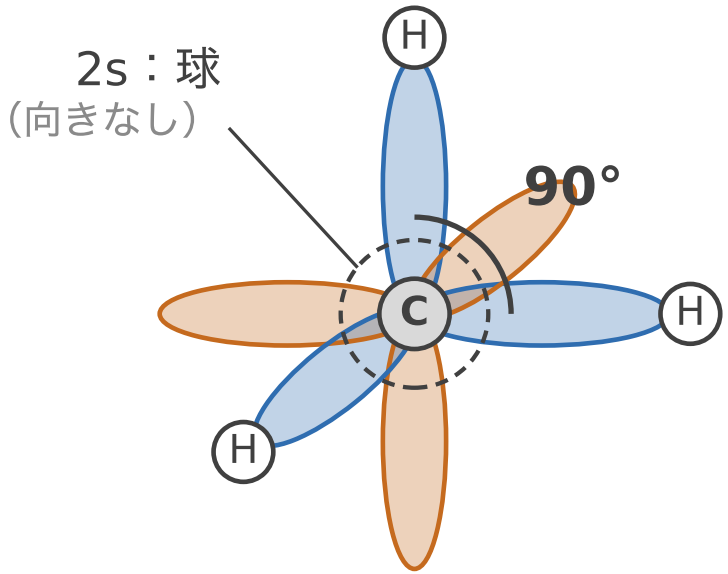
2　予想：前回は、H の $1s$ と F の $2p$ を足すと、結合性軌道が F 側に張り出しました。では、同じ炭素の球の $2s$ と、上下で符号の逆な $2p_z$ を足すと、軌道はどうなると思いますか

同じ炭素の中で足すと



謎 1　メタンは、なぜ正四面体なのか

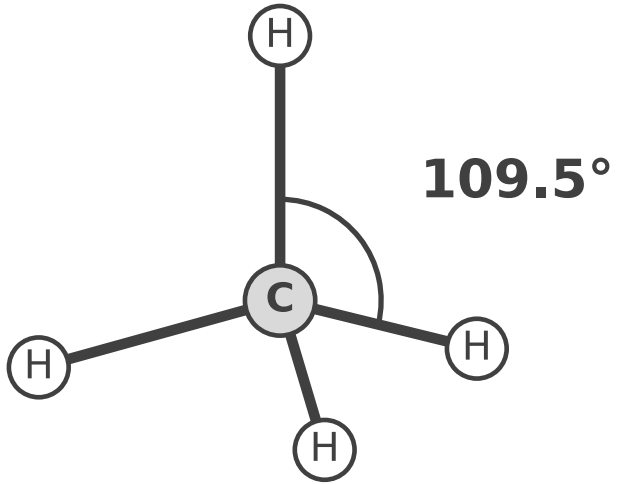
2p だけで H と結ぶと



結合どうしは 90°

?

実際のメタン



等価な 4 本

球形の $2s$ と直角な三本の $2p$ から、等価な四本の結合はどう出てくるのか

今日の流れ

教科書 §7.3、§8.1〜8.2

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** メタンは、なぜ正四面体なのか

   → 演習 A の問 1

2. σ と π は、なぜ分けて扱えるか

   → 演習 A の問 2・3

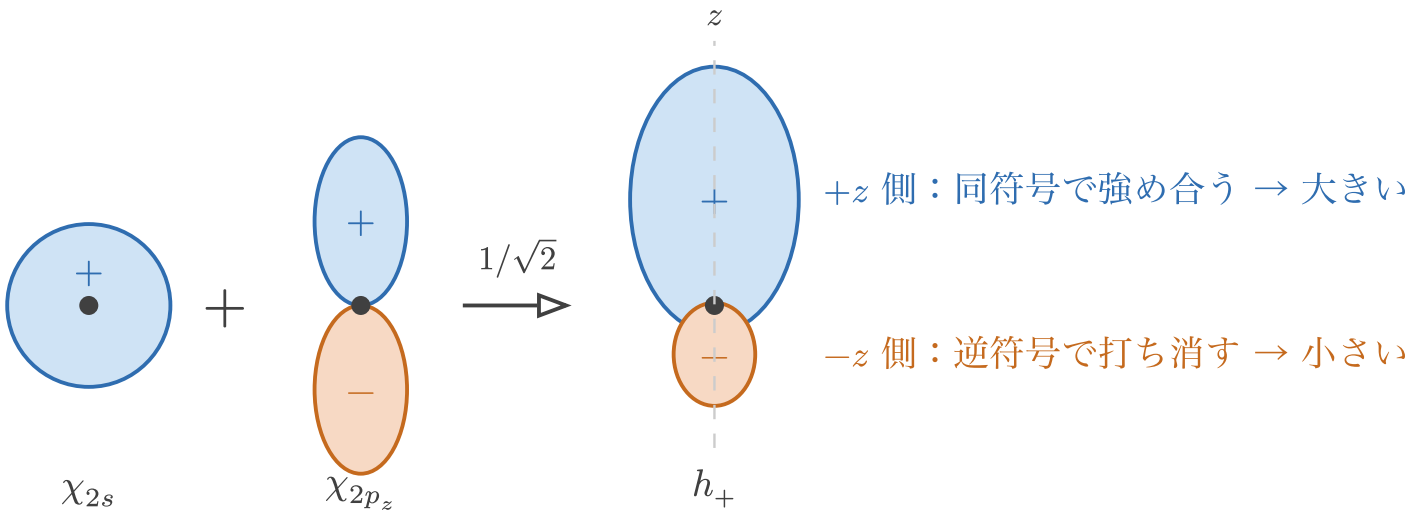
3. π 電子の通り道を行列にし、準位を出す

   → 演習 B：1,4-ペンタジエン

$2s$ と $2p$ を同じ原子の中で足すと、何ができるか

教科書 §7.3

$$h_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{2s} \pm \chi_{2p_z})$$



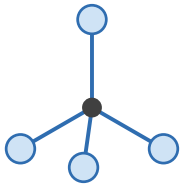
h_+：$+z$ 側は同符号で強め合って大きく、$-z$ 側は打ち消し合って小さい。h_- は逆向き（sp 混成）

同じ原子の中で足すと、一方に張り出した軌道（**混成軌道**）ができる

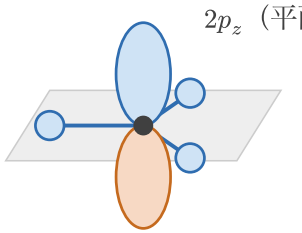
発展 1：2s と 2p を混ぜてよいのは、なぜか →

謎 1 の答え　等価な 4 本が互いに同じ角をなす向きが、正四面体

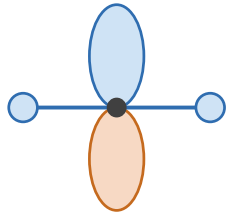
謎 1：メタンは、なぜ正四面体なのか



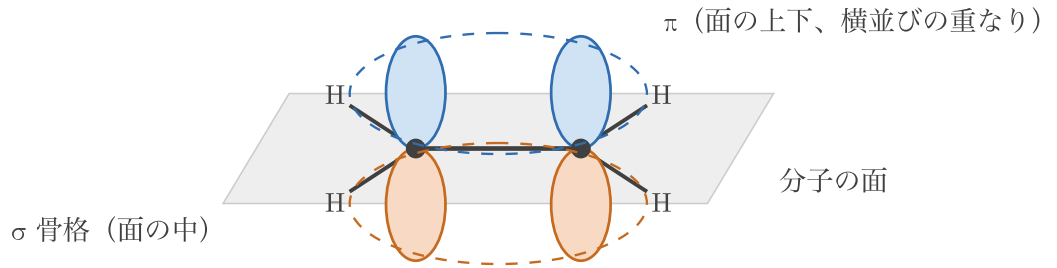
sp^3：正四面体 109.5°



sp^2：平面 120° ＋ p_z 1 本



sp：直線 180° ＋ p 2 本



エチレン：sp^2 の σ 骨格が原子をつなぎ、面に垂直な $2p_z$ が π 結合をつくる

等価な 4 本（sp^3）が互いに同じ角をなす向きは、正四面体（109.5°）だけ

発展 2：109.5° は、どこから出るのか →

例題：混成の種類を決める

問題　水 $\mathrm{H_2O}$ の O、エチレン $\mathrm{CH_2{=}CH_2}$ の C の混成を決めてください

解き方

① 相手　結合相手の原子を数える。二重・三重結合も相手 1 つ（2 本目からは $2p$ の π で、向きを決めない）

② 電子対　非共有電子対の数も足す（電子対も方向に数える）

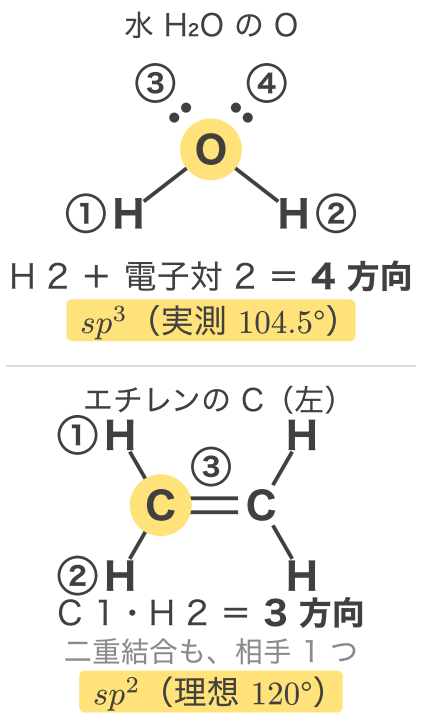
③ 決める　方向の数 ＝ 混成軌道の本数（残る 2p は π に使う）
4 なら sp^3、3 なら sp^2、2 なら sp

水 O　H 2 つ ＋ 非共有電子対 2 ＝ 4 方向

エチレン C　C 1 つ・H 2 つ ＋ 非共有電子対 0 ＝ 3 方向

答え　水 sp^3（実測 104.5°）、エチレン sp^2（理想 120°。実測の H–C–H は約 117°）

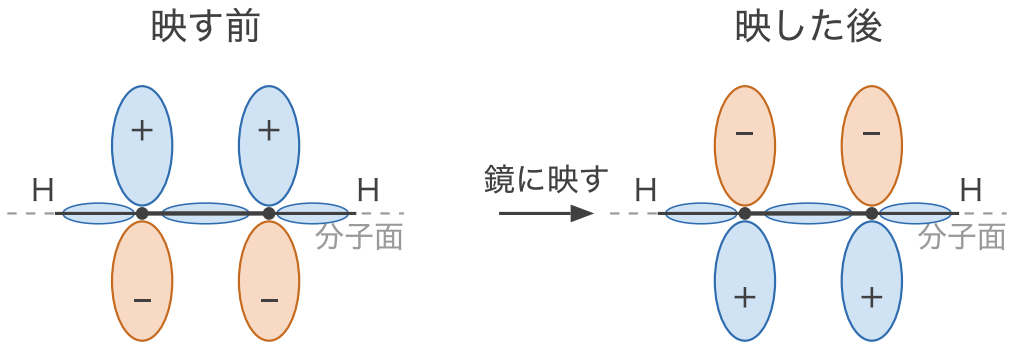
読み方 ①　相手と電子対の数から、混成と結合の向きが読める



発展 3：水は、本当に sp³ か →

エチレンの σ と π は、どこにあり、なぜ混ざらないのか

重なる軌道	重なり方	できる結合
sp^2 と sp^2、sp^2 と H $1s$	正面	σ 5 本（**σ 骨格**、面の中）
$2p_z$ と $2p_z$	横並び	C–C の π 1 本（面の上下）



σ 骨格は変わらず、$2p_z$ だけ符号が反転（青と橙が入れ替わる）
→ σ と $2p_z$ の重なりは面の上（+）と下（–）で打ち消して 0（β も 0）

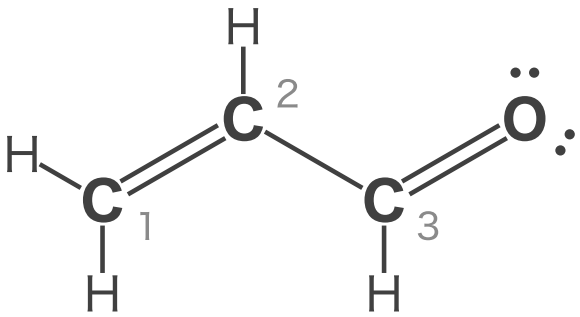
読み方 ②　鏡で符号が変わる $2p_z$ から、σ と混ざらない π 電子が読める（重なり 0）

- π が二つの CH_2 を同じ面にそろえる（ねじると重なり $\propto \cos\theta$）

演習 A：アクロレインの混成と π 系

目安 8 分

アクロレイン $\mathrm{CH_2{=}CH{-}CH{=}O}$（平面分子。炭素は左から C1・C2・C3。右の図）について答えてください



問 1　C1・C2・C3 と O の混成を答えてください（O は非共有電子対 2 つも数える）。C2 のまわりの 3 本の σ 結合は、およそ何度で開きますか

問 2　面に垂直な $2p_z$ が混ぜ残るのは、どの原子ですか。π 結合は何本で、π 系は何個の原子と何個の π 電子でできていますか

問 3　分子面で鏡に映すと、C2 の sp^2 混成軌道と $2p_z$ の符号は、それぞれどうなりますか。そこから、π 系だけを取り出して扱える理由を一言で

使う読み方　① 相手＋電子対の数　② 鏡で反転する $2p_z$

演習 A の答え（1）

問 1　C1・C2・C3・O の混成と、C2 のまわりの角

① 使う規則　方向 ＝ 相手 ＋ 非共有電子対

② 数える　C1：H 2・C 1 ＝ 3 方向

C2：H 1・C 2 ＝ 3 方向

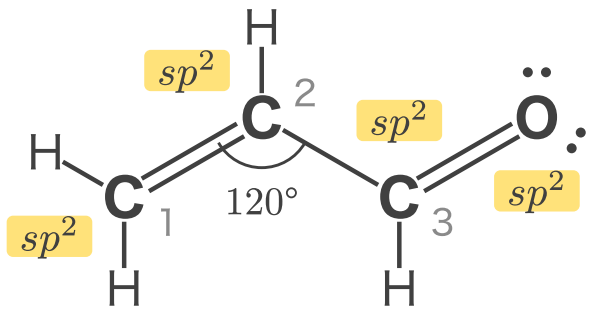
C3：H 1・C 1・O 1 ＝ 3 方向

O：C 1 ＋ 電子対 2 ＝ 3 方向

③ 角　等価な 3 本 → 平面で 120°

答え　4 つとも sp^2。C2 のまわりは約 120°

④ 意味　分子全体が一つの平面に乗る



演習 A の答え（2）

問 2　$2p_z$ が残る原子、π 結合、π 系の大きさ

① 使う規則　sp^2 の原子に $2p_z$ が 1 本残る

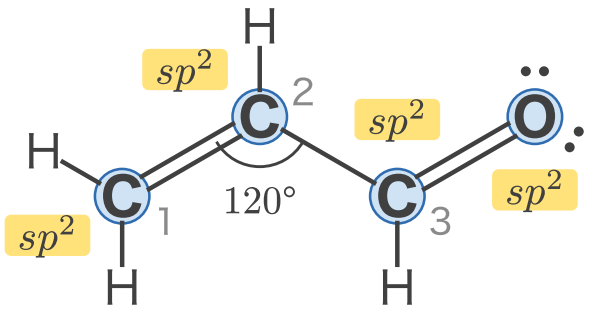
② 原子　C1・C2・C3・O（問 1 で sp^2）

③ π 結合　C1=C2 と C3=O の 2 本目：2 本

π 電子：$2 \times 2 = 4$ 個

答え　C1・C2・C3・O。π 結合 2 本、π 系は 4 原子・π 電子 4 個

④ 意味　π 電子 4 個は、O まで 4 原子の面の上下に広がれる



π 系：4 原子・π 電子 4 個

○ 面に垂直な $2p_z$（上から見た上側）

演習 A の答え（3）

問 3　鏡映での符号と、π 系だけを扱える理由

① sp^2　　面の中 → 映しても同じ（対称）

② $2p_z$　　上下が入れ替わる → 反転（反対称）

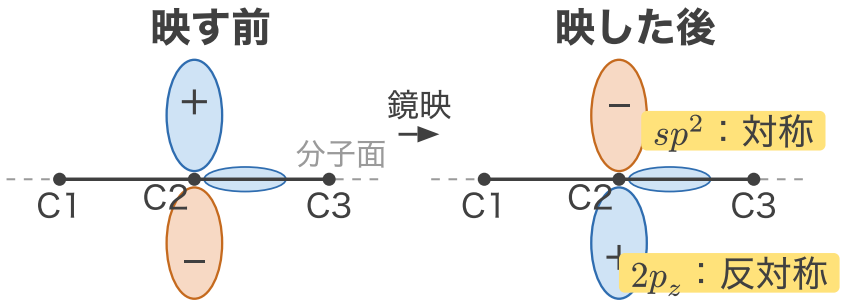
③ **重なり**　　面の上で ＋、下で −

足すと 0（第 8 回の打ち消しと同じ）

答え　sp^2 は対称、$2p_z$ は反対称。重なりが 0 で、σ と π は混ざらない

④ **意味**　　π 電子は σ と混ざらず面の上下を動く

→ π 系だけ解ける

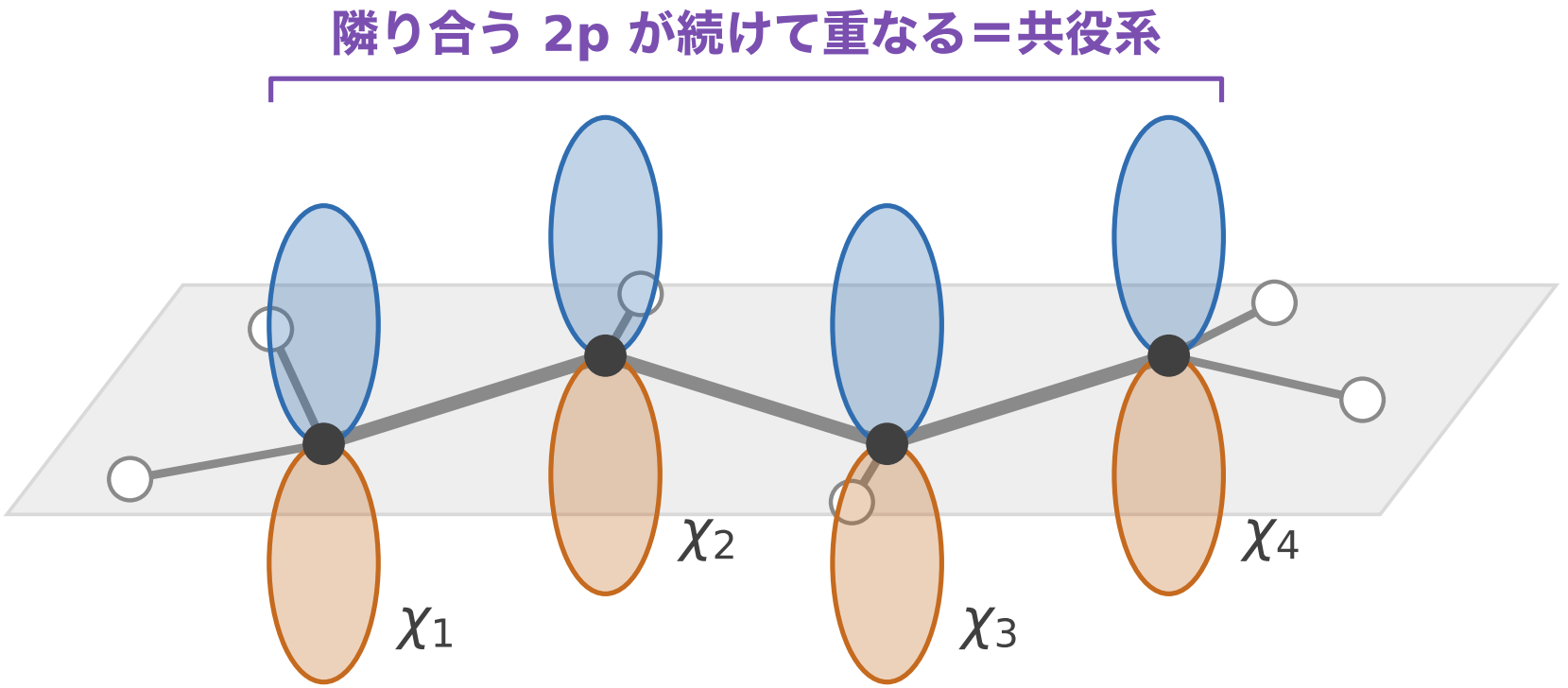


重なり：面の上で ＋、下で − → 足すと 0
σ と π は混ざらない

要点：混成は電子対を向ける方向の数で決まる。σ と π は鏡映の対称性が違うので混ざらない

π 電子だけで LCAO を書く：π 電子近似

教科書 §8.1



π：面に垂直な 2p だけで LCAO

σ 骨格（面の中）は固定

σ 骨格は固定し、π 電子だけを解く（**π 電子近似**）。χ_r は炭素 r の $2p_z$

$$\psi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2 + \cdots + c_N\chi_N$$

ヒュッケルの四つの約束

教科書 §8.1

積分を計算せず、**約束で値を置く**

約束	置く値	意味
(1) 対角	$H_{rr} = \alpha$（クーロン積分）	$2p_z$ の電子の基準。**負**
(2) 隣接	$H_{rs} = \beta$（共鳴積分）	隣へ広がる安定化。**負**
(3) 非隣接	$H_{rs} = 0$	結合していなければ 0
(4) 重なり	$S_{rr} = 1$、$S_{rs} = 0$	自分とは 1、ほかは 0

エチレン（炭素 1-2）

$$H = \begin{pmatrix} \underset{(1)}{\alpha} & \underset{(2)}{\beta} \\ \underset{(2)}{\beta} & \underset{(1)}{\alpha} \end{pmatrix}$$

$$S = \begin{pmatrix} \underset{(4)}{1} & \underset{(4)}{0} \\ \underset{(4)}{0} & \underset{(4)}{1} \end{pmatrix}$$

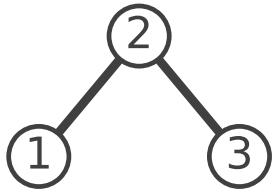
発展 4：重なり S を入れると、何が変わるか →

π 電子の行列は、何から決まるのか

エチレン

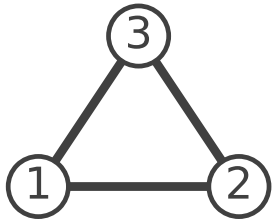
$$H = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

アリル



$$H = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 \\ \beta & \alpha & \beta \\ 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

アリルを環に閉じる



$$H = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & \beta \\ \beta & \alpha & \beta \\ \beta & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

読み方 ③　分子グラフの線から、π 電子の通り道が読める（線 1 本 → 対称な β 2 つ）

発展 5：シスとトランスは、同じ行列か →

例題：分子グラフから行列式を書く

問題　ブタジエン $\mathrm{CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2}$ の π 電子の永年行列式を、$x = (\alpha - E)/\beta$ の形で書いてください

解き方

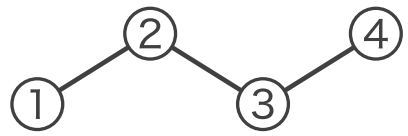
① 番号を振る　π 系に入る（$2p_z$ が残る）炭素だけ：1–2–3–4

② 対角　$\alpha - E$ を β で割る $\to x$。成分は x・1・0 だけ

割ってよい理由：2×2 なら $(\alpha - E)^2 - \beta^2 = 0$ を β^2 で割って $x^2 - 1 = 0$（0 を割っても 0）

③ 隣接　β を β で割る $\to 1$。1–2、2–3、3–4 の (r, s) と (s, r) に

④ 非隣接　1–3、1–4、2–4 は 0（1 を置かない）



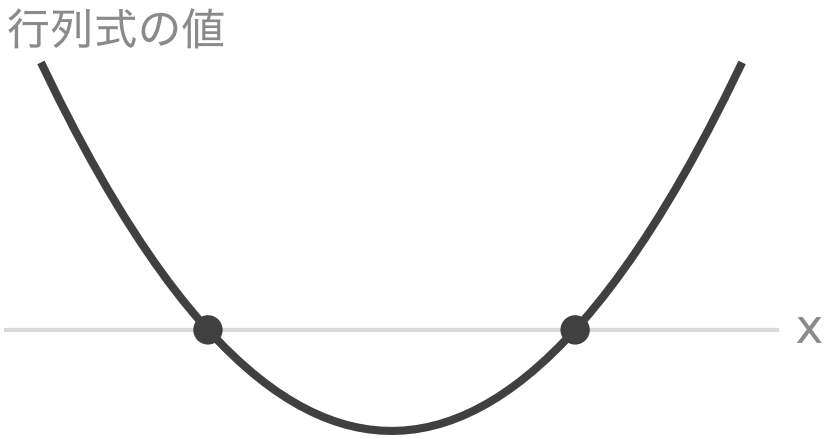
$$\begin{array}{c|cccc} & 1 & 2 & 3 & 4 \\ \hline 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 2 & 1 & x & 1 & 0 \\ 3 & 0 & 1 & x & 1 \\ 4 & 0 & 0 & 1 & x \end{array} = 0$$

答え　右の行列式 $= 0$

エチレンの準位は、行列式からどう出るのか

教科書 §8.2

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$



黒丸：0 を横切る所

＝ 準位

行列式が 0 になる E が準位。では、準位はいくつ、どこにあるのか

例題：x を使って準位を求める

問題　エチレン（炭素 1–2）の π 準位を x とおいて求め、どちらが結合性か答えてください

① 行列式　展開して x の式にする

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = x \cdot x - 1 \cdot 1 = x^2 - 1 = 0$$

② x を解く　$x^2 = 1 \rightarrow x = -1,\ +1$

③ E に戻す　$x = (\alpha - E)/\beta$ から

両辺に β を掛けて移す $\rightarrow E = \alpha - x\beta$

$x = -1$ で $\alpha + \beta$、$x = +1$ で $\alpha - \beta$

④ 上下　$\beta < 0$ で x が負なら $-x\beta < 0 \rightarrow \alpha$ より下

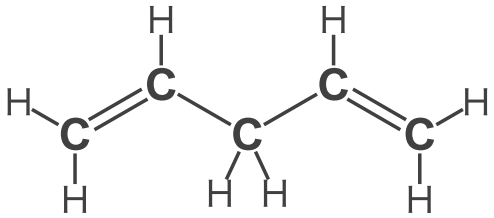
答え　$\alpha + \beta$（$x = -1$）が結合性、$\alpha - \beta$ が反結合性

⑤ 意味　同符号の重なりの間に π 電子 $\rightarrow \alpha$ より低い

演習 B：1,4-ペンタジエンの π 系と行列式

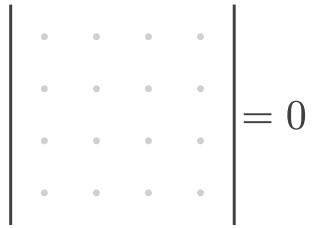
目安 6 分

1,4-ペンタジエン $\mathrm{CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2}$（右）について、順に答えてください



問 1　π 系に入る炭素はいくつですか。中央の $\mathrm{CH_2}$ の炭素が入らない理由を、混成で一言

問 2　π 系の炭素に 1〜4 の番号を振り、x の形で永年行列式を書いてください。例題のブタジエンと違う成分はどれですか。それが 0 だと、準位はどうなると思いますか（エチレン何個分か）



使う読み方　① 相手＋電子対の数　③ 線 → π 電子の通り道

演習 B の答え（1）

問 1　π 系の炭素と、中央の C が入らない理由

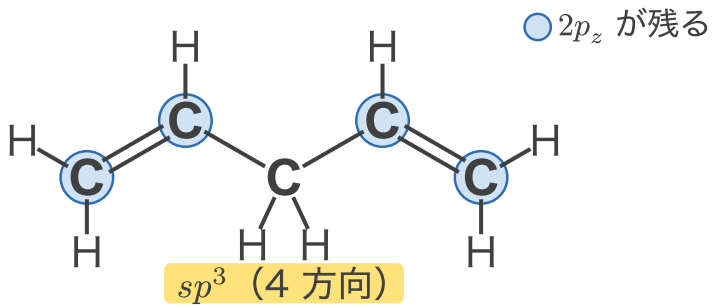
① 使う規則　sp^2 なら $2p_z$ が 1 本残る

② 数える　C=C の C（4 個）：相手 3 → sp^2

中央の C：H 2・C 2 ＝ 4 方向 → sp^3

答え　二重結合の炭素 4 個。中央の C は sp^3 で、$2p_z$ が残らない

③ 意味　π 電子は中央の CH_2 を越えられない



$$\begin{vmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix} = 0$$

演習 B の答え（2）

問 2　行列式、ブタジエンとの違い、準位の予想

① 使う約束　対角 x、隣接 1、非隣接 0（分子グラフの例題）

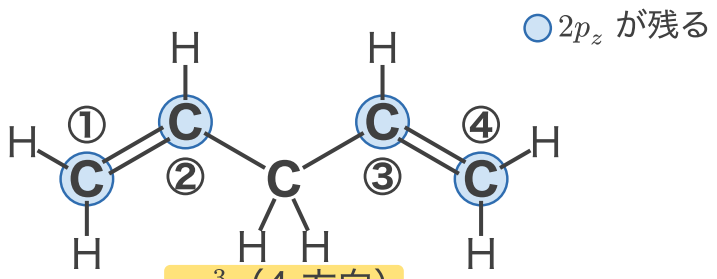
② 番号　二重結合を 1–2、3–4 に

③ 比べる　2 と 3 は隣接しない（中央が sp^3）

ブタジエンとの差：$(2,3)\cdot(3,2)$ が 0

答え　右の行列式。$(2,3)\cdot(3,2)$ が 0。予想：エチレン 2 個分

④ 意味　π 電子の通り道が二つに切れ、行列も 2×2 二つ



	1	2	3	4
1	x	1	0	0
2	1	x	0	0
3	0	0	x	1
4	0	0	1	x

$= 0$

ブタジエンでは (2,3)・(3,2) が 1

読み解き：1,4-ペンタジエンの π 電子は、どこにいるか

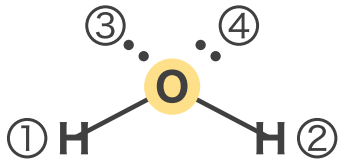
教科書 §8.2

π 電子は 2 個ずつ左右に閉じ込められる（エチレン 2 個分：$\alpha + \beta$ に 2 本）

要点：行列は分子グラフそのもの。つながりが切れれば、π 電子も準位も分かれる

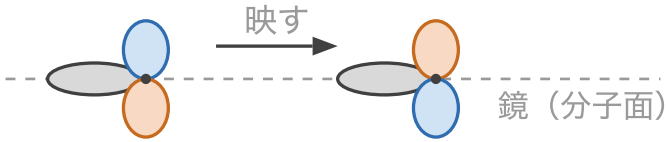
思い出す：今日の読み方 3 か条

読み方 ①



相手＋電子対の数 → _____ と向き

読み方 ②



鏡で反転する $2p_z$ → ___ と混ざらない

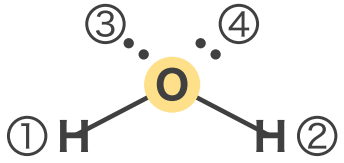
読み方 ③

線 → π 電子の _____

（切れれば分かれる）

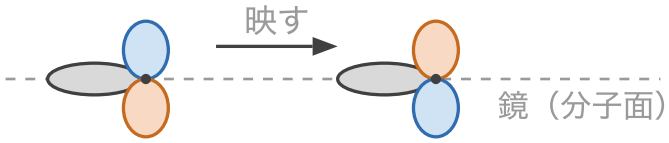
絵を手がかりに、空欄に入る言葉を何も見ずにノートに書く（1 分）

読み方 ①



相手＋電子対の数 → 混成と向き

読み方 ②



鏡で反転する $2p_z$ → σ と混ざらない

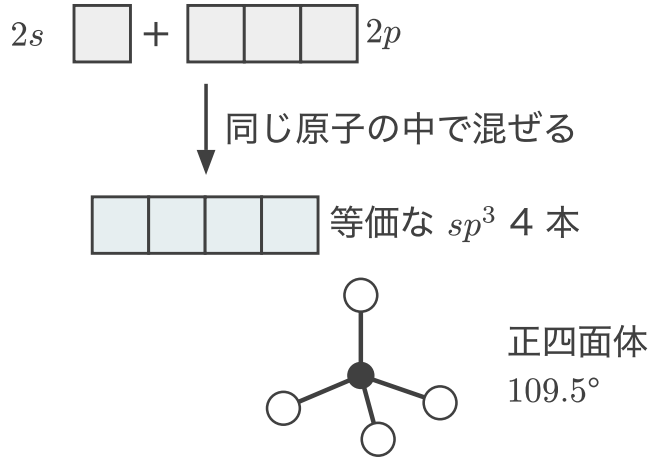
読み方 ③

線 → π 電子の通り道

（切れれば分かれる）

まとめ：謎 1 への答え

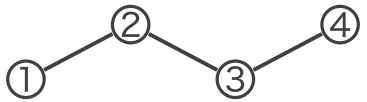
謎 1　メタンは、なぜ正四面体なのか



等価な 4 本（sp^3）が
正四面体を向く

π 電子の行列　π 電子だけを取り出して、行列式を書く

(a) ブタジエンのつながり方



書き写す →

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

線 ＝ 隣どうし（β）

対角 x、隣どうし 1、つながっていない所 0

$x = (\alpha - E)/\beta$、$E = \alpha - x\beta$

π 電子だけを、つながり方の行列で解く

σ の骨格は混成で、π 電子はヒュッケル法で読む

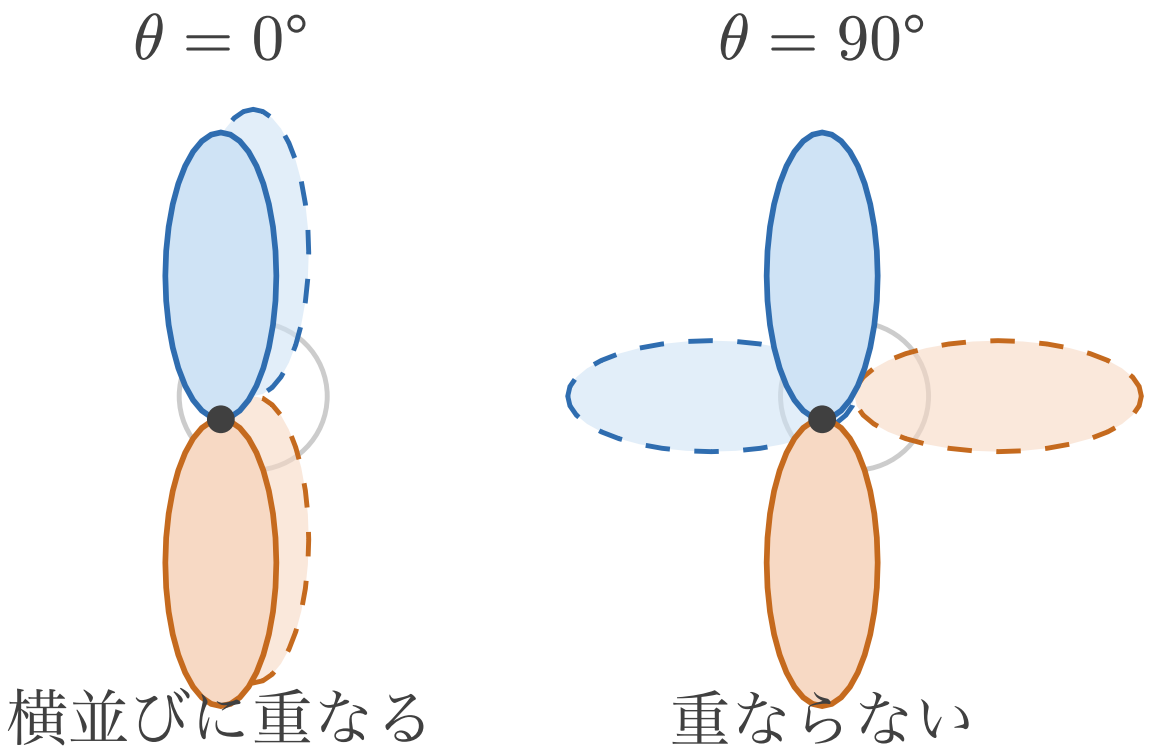
今日の復習

教科書 §7.3〜7.3.1、第 8 章

どこで	すること
動く図（混成軌道）	混ぜない・sp³・sp²・sp を押して、向きと残る $2p$ を、読み方 ① で言う
動く図（分子グラフ）	線を押して β の位置を、環に閉じたら何が変わるかを、読み方 ③ で言う
§7.3.1	（発展）混成軌道と分子軌道は、同じ電子分布の二つの読み方
第 8 章 冒頭	ヒュッケル法の由来（1930 年代、紙と鉛筆で π 電子の広がりを見通す方法）
発展の箱	sp^2 混成の三本の式、109.5° はどこから出るのか。試験の範囲外

次回予告：第 11 回 ヒュッケル法(2)：準位と係数

教科書 §8.2〜8.3



次回の謎

二重結合は、なぜ回転しにくいのか

- **配布** 復習の手引き（期末テスト・第 13 回）を今日から yamlab.jp の科目ページで。I〜III 節は今日から、IV 節は授業に合わせて

今日の復習 動く図・演習 A・B・小テスト第 10 回　**次回の予習** 行列式の展開（3×3）・教科書 §8.2〜8.3

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. 2s と 2p を混ぜてよいのは、なぜか
2. 109.5° は、どこから出るのか
3. 水は、本当に sp^3 か
4. 重なり S を入れると、何が変わるか
5. シスとトランスは、同じ行列か

発展 2s と 2p を混ぜてよいのは、なぜか

教科書 §7.3

	孤立した C	結合をつくる C
電子配置	$2s^2\,2p^2$	$2s^1\,2p^3$（昇位）
不対電子	2 個 → 結合 2 本	4 個 → 結合 4 本
エネルギー	基準	昇位で約 4 eV の損、結合 2 本で約 8 eV の得

- 混成は、4 個の電子が入る 4 本を、向きのそろった形に**組み替える**こと。エネルギーではなく向きを変える
- 第 8 回の s–p 混合は、分子軌道どうしの押し合い（エネルギーが変わる）。名前は似ているが別物（第 8 回 発展 4）

← 本編 p.5 に戻る

発展 109.5° は、どこから出るのか

教科書 §7.3 の発展

s の割合が s の等価な混成軌道 $h = \sqrt{s}\,\chi_{2s} + \sqrt{1-s}\,\chi_{2p}(\text{向き})$ の 2 本が、互いに重ならない（直交する）条件

$$s + (1-s)\cos\theta = 0 \quad \rightarrow \quad \cos\theta = -\frac{s}{1-s}$$

θ 2 本のあいだの角。$2s$ どうしの重なりは 1、$2s$ と $2p$ の重なりは 0、向き違いの $2p$ どうしの重なりは $\cos\theta$

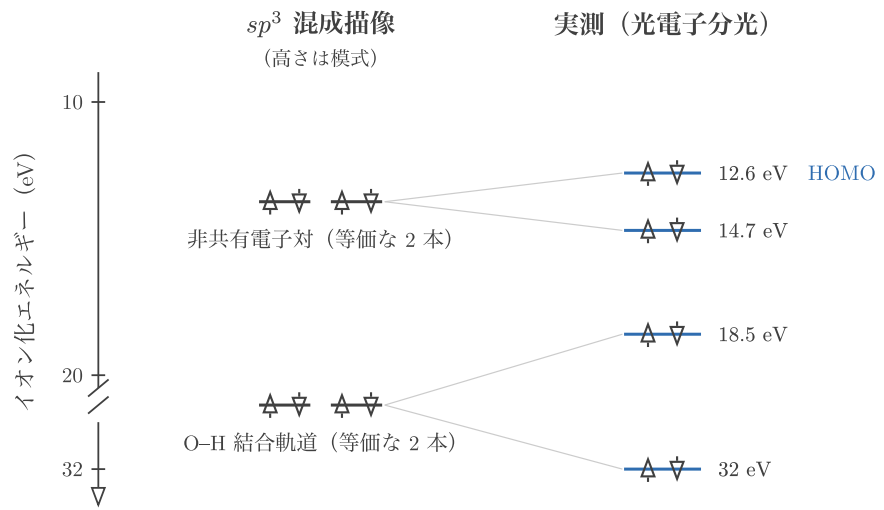
混成	s の割合	$\cos\theta$	θ
sp^3	1/4	$-1/3$	109.5°
sp^2	1/3	$-1/2$	120°
sp	1/2	-1	180°

- 水の 104.5°（$\cos\theta = -0.25$）は、O–H の軌道の s の割合が 0.2 と、1/4 より少し小さいと読める（残る 0.6 は電子対 2 本へ：1 本 0.3）

← 本編 p.6 に戻る

発展 水は、本当に sp^3 か

教科書 §7.3.1 の発展



- 混成の描像：非共有電子対 2 本・O–H 結合 2 本が、等価な 2 組 → イオン化エネルギーは 2 つの値のはず
- 光電子分光の実測：12.6・14.7・18.5・32 eV の 4 本（高さが全部違う）
- 分子軌道は分子全体に広がり、1 本ずつ高さが違う。混成軌道は、同じ電子分布を「結合ごと」に切り分けた読み方
- 形（結合角）を読むなら混成、HOMO・LUMO を読むなら分子軌道

← 本編 p.7 に戻る

発展 重なり S を入れると、何が変わるか

教科書 §8.1

	ヒュッケル法（$S = 0$）	第 6 回（S を入れる）
エチレンの準位	$\alpha \pm \beta$	$\dfrac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}$
上がり幅と下がり幅	同じ（上下対称）	上がり幅のほうが大きい
隣の $2p_z$ の重なり	0 と置く	約 0.25

- β はほぼ S に比例する量。S を入れても、準位の並び・節の数・係数の傾向は変わらない
- 手で解ける形にするための近似：行列式が x だけの式になる

← 本編 p.14 に戻る

発展 シスとトランスは、同じ行列か

教科書 §8.1

- 平面の分子では、ヒュッケル法の行列は「どの炭素とどの炭素が隣り合うか」だけで決まる
- 例：2-ブテンのシス形とトランス形は、つながり方が同じ → 行列も準位も同じ
- 違いは、隣り合わない原子どうしの距離（立体の込み合い）と σ 骨格の形。ヒュッケル法は、ここを見ない
- それでも二つが別の物質なのは、行き来に $2|\beta|$ の山があるから（第 11 回の謎 1）

← 本編 p.15 に戻る