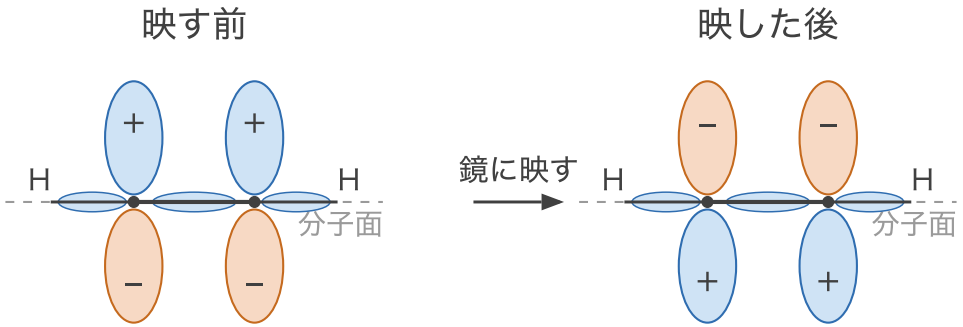
ヒュッケル法(2)：準位と係数

量子化学1 第 11 回 ｜ 教科書 第 8 章（§8.2〜8.3）

二重結合は、なぜ回転しにくいのか

前回の復習

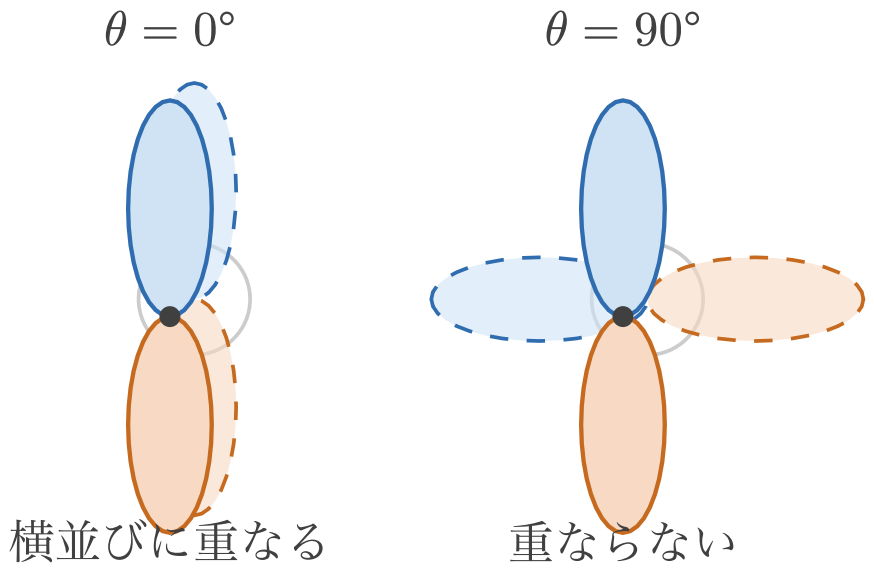


σ 骨格は変わらず、$2p_z$ だけ符号が反転（青と橙が入れ替わる）
→ σ と $2p_z$ の重なりは面の上（+）と下（–）で打ち消して 0（β も 0）

1　エチレンの片側を 90° ねじると、二つの $2p_z$ の重なりはどうなりましたか

2　予想：ブタジエン（炭素 4 個）の π の準位は、いくつできて、どう並ぶと思いますか

謎 1　二重結合は、なぜ回転しにくいのか



C–C の軸に沿って見たエチレンの $2p_z$。左は平面、右は $90°$ ねじった形

ねじって重なりが消えると、π 電子のエネルギーはどうなるのか

今日の流れ

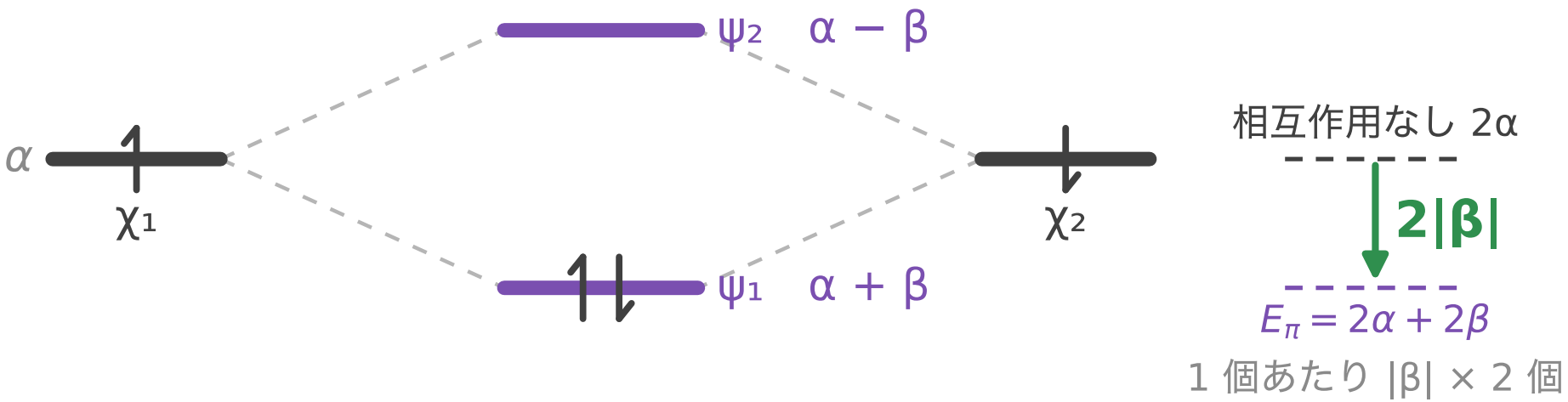
教科書 §8.2〜8.3

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						復習の手引き	▲ 今日		

1. **謎 1** 二重結合は、なぜ回転しにくいのか
   → 演習 A：電子の入り方と、ねじれ
2. 炭素が 3 個・4 個なら、準位はどう求まるか
   → 演習 B（3 のあとで続けて）
3. 係数から、軌道の形（電子の広がり）をどう読むか
   → 演習 B：5 炭素の鎖の準位と係数

電子を詰めると、どれだけ安定になるのか

謎 1　二重結合は、なぜ回転しにくいのか　に戻る



$$E_\pi = 2(\alpha + \beta) = 2\alpha + 2\beta$$

E_π：準位ごとの（電子の数 × エネルギー）の和。$\beta < 0$ なので、2α より $2|\beta|$ 低い（**π 結合エネルギー**）

読み方 ①　低い準位の電子 → 結合を強める（E_π が下がる）

演習 A：電子の入り方と、ねじれ

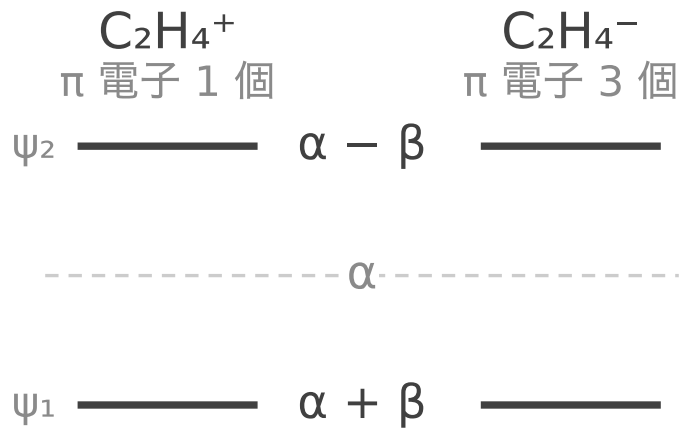
目安 6 分

エチレンの π 準位は $\alpha+\beta$（ψ_1）と $\alpha-\beta$（ψ_2）です（右）。1 から順に答えてください

問 1　π 電子が 1 個のカチオン $\mathrm{C_2H_4^+}$ の E_π を求め、相互作用がないとき（α）よりどれだけ安定か答えてください。アニオン $\mathrm{C_2H_4^-}$（π 電子 3 個）ならどうですか

問 2　**謎 1**　（二重結合は、なぜ回転しにくいのか）に答えてください。90° ねじると、隣接の成分はどうなりますか。中性（π 電子 2 個）と 1 のカチオンは、それぞれどれだけエネルギーを失いますか

使う読み方　① 低い準位の電子 → 結合を強める



演習 A の答え

問 1　カチオンとアニオンの E_π

① 使う式　E_π ＝（電子の数 × 準位）の和

② 見当　カチオンの得は、中性 $2|\beta|$ の半分

アニオン：3 個目が反結合性で減る

③ カチオン　ψ_1 に 1 個：$E_\pi = \alpha + \beta$

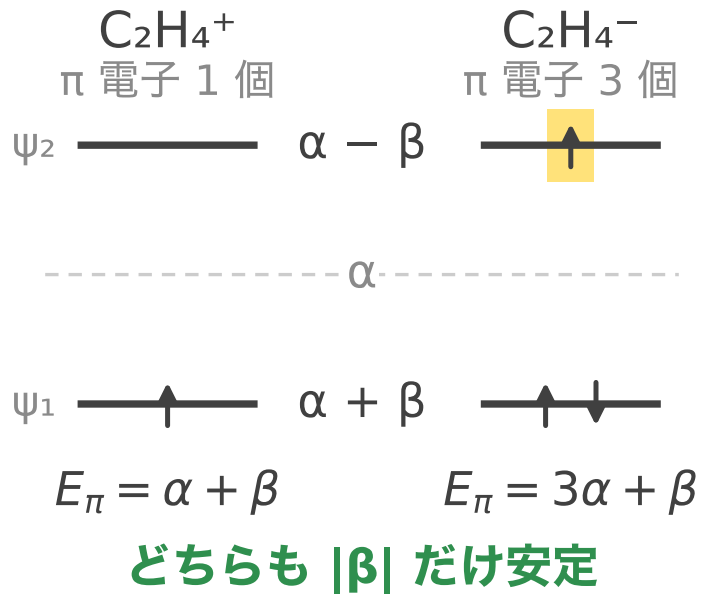
α との差 $(\alpha+\beta)-\alpha=\beta$

④ アニオン　$E_\pi = 2(\alpha+\beta)+(\alpha-\beta)$

$= 3\alpha+\beta$（3α との差 β）

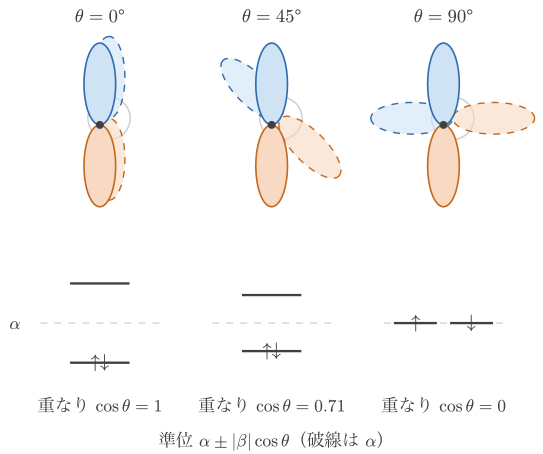
答え　どちらも $|\beta|$ だけ安定

⑤ 意味　反結合性 1 個が結合性 1 個の得を消す



謎 1 の答え ねじると、π 結合エネルギー $2|\beta|$ を失う

謎 1：二重結合は、なぜ回転しにくいのか



途中の角では $\beta \to \beta\cos\theta$。$90^\circ$ で 2 本とも α：$E_\pi = 2\alpha$

演習 A 問 2　90° ねじると、隣接の成分は。中性とカチオンは、どれだけ失うか

答え　$\beta \to 0$ で 2 本とも α：中性は $2|\beta|$、カチオンは $|\beta|$ を失う

$2|\beta| \approx 260$ kJ/mol は、室温の $RT \approx 2.5$ kJ/mol の約 100 倍 → 室温では回らない

発展 4：ねじる途中は、どうなるのか →　発展 5：$2|\beta|$ は、どれくらいか →　発展 6：光を当てると、なぜ回れるのか →

例題：3×3 の行列式を展開する（1）

問題　炭素 3 個のアリル系（1–2–3）の 3×3 の行列式を、一行目で展開してください

解き方

① 決まり

一行目の成分 × 小行列（1 行目と、その成分の列を除く）。符号 ＋ − ＋

1 番目 $x \times \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix}$

2 番目 $-1 \times \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 0 & x \end{vmatrix}$

3 番目 成分が 0 → $0 \times (\cdots) = 0$

② 小行列

1 番目 $x \cdot x - 1 \cdot 1 = x^2 - 1$

2 番目 $1 \cdot x - 1 \cdot 0 = x$

③ 足す

$x(x^2 - 1) - 1 \cdot x + 0 = x^3 - x - x$

（2 番目は符号 −）

$$\begin{vmatrix} x & \cancel{1} & \cancel{0} \\ \cancel{1} & x & 1 \\ \cancel{0} & 1 & x \end{vmatrix} \to \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix}, \quad \begin{vmatrix} \cancel{x} & 1 & \cancel{0} \\ 1 & \cancel{x} & 1 \\ 0 & \cancel{1} & x \end{vmatrix} \to \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 0 & x \end{vmatrix}$$

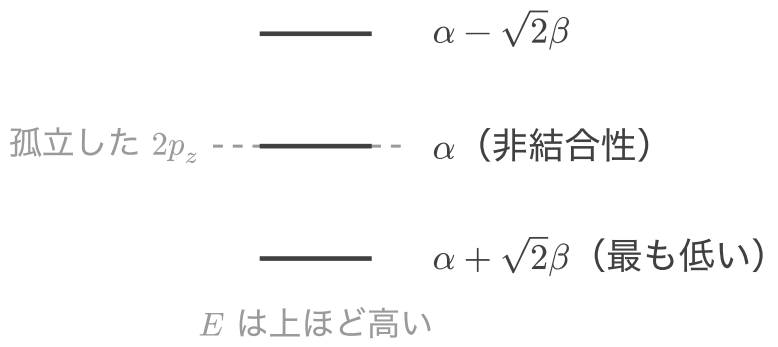
$$\begin{vmatrix} \cancel{x} & \cancel{1} & 0 \\ 1 & x & \cancel{1} \\ 0 & 1 & \cancel{x} \end{vmatrix} \to 0 \times (\cdots) = 0$$

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

答え　$x^3 - 2x$

例題：3×3 の行列式を展開する（2）

問題　前の枚の $x^3 - 2x = 0$ を解き、アリル系の準位 E をすべて求めてください



解き方

① x を解く　$x(x^2 - 2) = 0 \to x = -\sqrt{2},\ 0,\ +\sqrt{2}$

② E に戻す　$E = \alpha - x\beta$ に入れる

$x = -\sqrt{2} \to \alpha - (-\sqrt{2})\beta = \alpha + \sqrt{2}\beta$

（$\beta < 0$ なので最も低い）

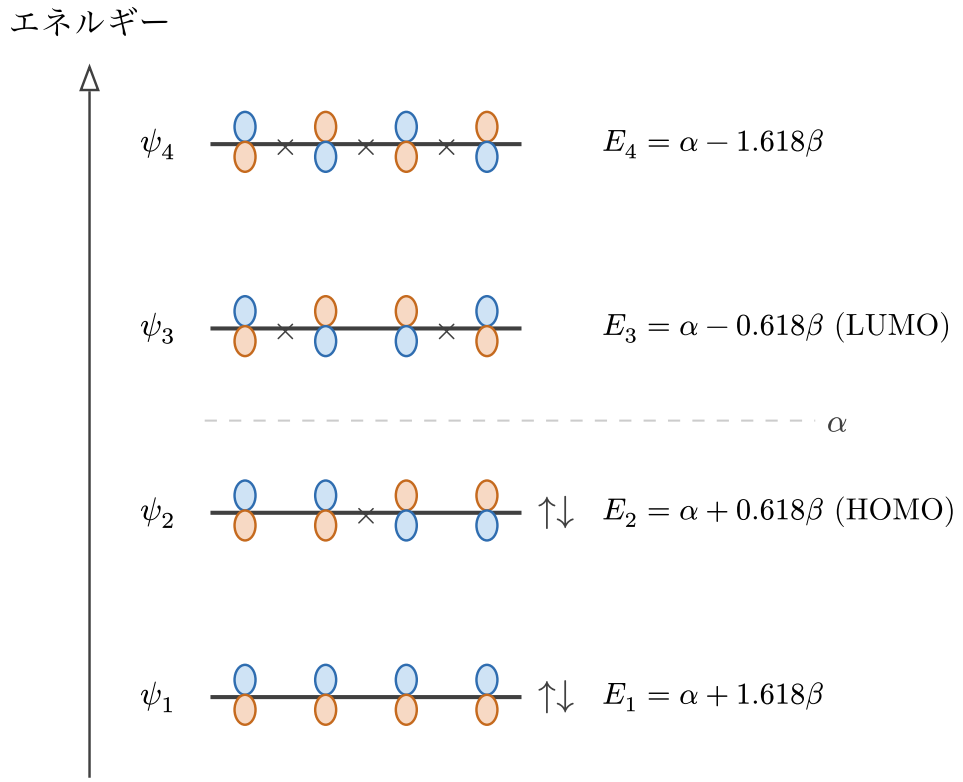
$x = 0 \to \alpha$、$x = +\sqrt{2} \to \alpha - \sqrt{2}\beta$

③ 非結合性　$E = \alpha$ は孤立した $2p_z$ と同じ高さ → **非結合性**の準位

電子が入っても、結合を強めも弱めもしない

答え　$E = \alpha + \sqrt{2}\beta,\ \alpha,\ \alpha - \sqrt{2}\beta$

炭素が増えると、準位はどう並ぶのか



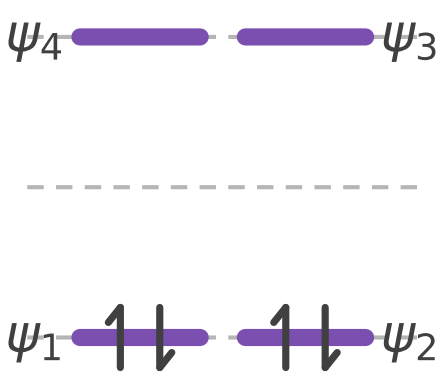
読み方 ②　炭素が増えると準位が割れて並び、上の準位ほど節が多い

発展 1：4×4 の行列式を、3×3 に落とす →　発展 2：展開の符号と、1.618 という数 →　発展 3：準位は、なぜ上下対称に並ぶのか →

π 電子 4 個を詰めると、エチレン二つより得か

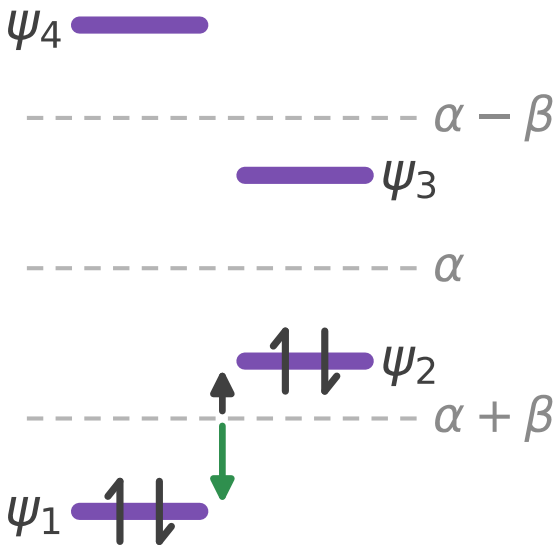
教科書 §8.2・量子化学 2 の第 1 章

s = 0：エチレン 2 つ



$E_\pi = 4\alpha + 4.000\beta$

s = 1：ブタジエン



$E_\pi = 4\alpha + 4.472\beta$

ψ₁ が下がる 0.618 × 2 個

ψ₂ が上がる 0.382 × 2 個

差し引き

0.472|β| 得

E_π：$4\alpha + 4\beta \to 4\alpha + 4.472\beta$。差し引き $0.472|\beta|$ の得（**非局在化エネルギー**）

例題：係数を求める（エチレン）

問題　エチレンの結合性準位 $E = \alpha + \beta$（$x = -1$）の係数 c_1、c_2 を求めてください

① 一行目の式　前回の 1 本目 $(\alpha - E)c_1 + \beta c_2 = 0$ を β で割る → $xc_1 + c_2 = 0 \to x = -1$ で $-c_1 + c_2 = 0$

② 係数の比　① を c_2 について解く → $c_2 = c_1$

③ 規格化　$c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2S = 1$ で $S = 0 \to c_1^2 + c_2^2 = 1 \to 2c_1^2 = 1$

答え　$c_1 = c_2 = 1/\sqrt{2}$

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 + \chi_2)\ (\alpha + \beta), \qquad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 - \chi_2)\ (\alpha - \beta)$$

- ψ_2 は $x = +1 \to c_1 + c_2 = 0 \to c_2 = -c_1$。原子間に節（反結合性）
- ψ_1 は同符号で節なし：原子の間で $2p_z$ が強め合う → これが π 結合（ねじると消える）

例題：ψ_1 の係数を端から順に求める（1）式を立てて順に解く

問題　ブタジエンの ψ_1（$x = -1.618$）の係数を、端から順に求めてください

$$
\begin{aligned}
x c_1 + c_2 &= 0 \\
c_1 + x c_2 + c_3 &= 0 \\
c_2 + x c_3 + c_4 &= 0 \\
c_3 + x c_4 &= 0
\end{aligned}
$$

① 仮の値　比しか決まらないので $c_1 = 1$

② 1 行目　$x c_1 + c_2 = 0 \rightarrow c_2 = -x c_1$

$= -(-1.618) \times 1 = 1.618$（$-x$ は正）

③ 2 行目　$c_1 + x c_2 + c_3 = 0 \rightarrow c_3 = -x c_2 - c_1$

$= 1.618 \times 1.618 - 1 = 2.618 - 1 = 1.618$

④ 3 行目　$c_2 + x c_3 + c_4 = 0 \rightarrow c_4 = -x c_3 - c_2$

$= 1.618 \times 1.618 - 1.618 = 1.000$

答え　$(c_1, c_2, c_3, c_4) = (1,\ 1.618,\ 1.618,\ 1.000)$**（規格化は次の枚）**

発展 7：係数は、なぜ端から順に決まるのか →

例題：ψ_1 の係数を端から順に求める（2）検算と規格化

問題　前の枚の $(1,\ 1.618,\ 1.618,\ 1.000)$ を 4 行目で検算し、規格化してください

解き方

まとめ　どの行も「一つ前 + x × 自分 + 次 = 0」→ 次 = $-x$ × 自分 − 一つ前

$c_{r+1} = -xc_r - c_{r-1}$（1 行目は $c_0 = 0$ と読む）

⑤ 検算　4 行目 $c_3 + xc_4 = 1.618 + (-1.618)(1.000) = 0$

x が行列式 = 0 の解なので 0 で閉じる（解でない x では残る → 次の枚の図）

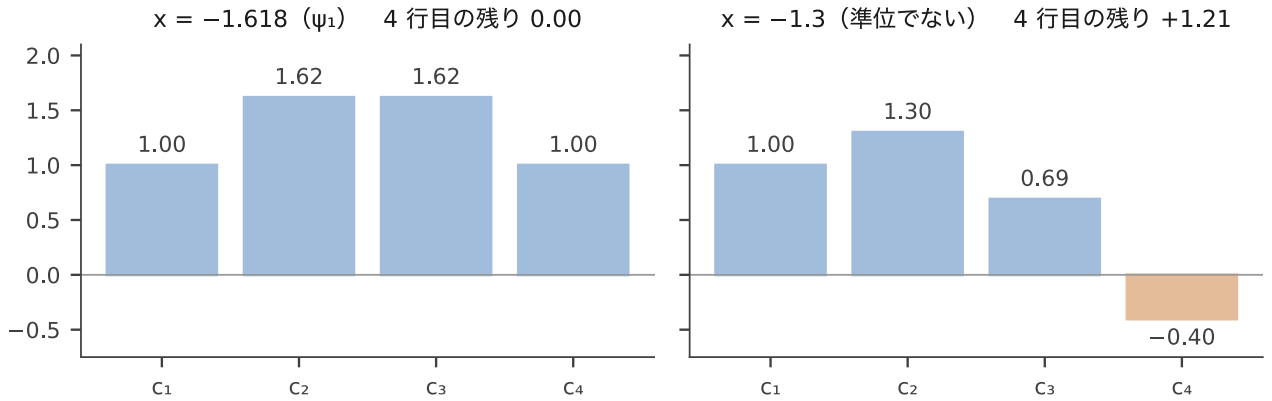
⑥ 規格化　N 倍して $N^2(1^2 + 1.618^2 + 1.618^2 + 1^2) = 7.236\,N^2 = 1$ →

$N = 1/\sqrt{7.236} = 0.372$

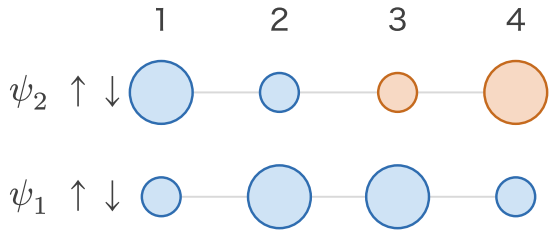
⑦ 掛ける　$c_1 = c_4 = 0.372$、$c_2 = c_3 = 1.618 \times 0.372 = 0.602$

答え　$\psi_1 \approx 0.372\chi_1 + 0.602\chi_2 + 0.602\chi_3 + 0.372\chi_4$

ブタジエンの四つの MO：係数がそろうのは準位の x だけ



左：準位の $x = -1.618$ では 4 行目の残りが 0 で閉じる。右：準位でない $x = -1.3$ では +1.21 残る



読み方 ③　係数の大きさと符号 → 軌道の形。

ψ_1 は節なしで内側が大きい

発展 8：ψ_2〜ψ_4 の係数は、どう求めるか →

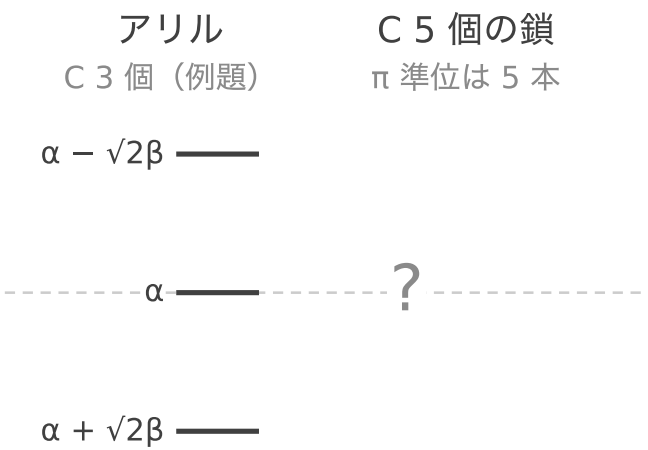
演習 B：5 炭素の鎖の係数と、節

目安 8 分

ペンタジエニル系（炭素 5 個の直鎖）の準位は
$x = -1.732,\ -1,\ 0,\ 1,\ 1.732$（$E = \alpha - x\beta$）です

問 1　ψ_1（$x = -1.732$。$1.732^2 = 3$）の係数を $c_1 = 1$ から端から順に求め、5 行目で検算し、規格化してください。各行は $c_{r-1} + x c_r + c_{r+1} = 0$（両端は片側だけ）。電子は鎖のどこに多いですか

問 2　5 本のうち、非結合性の準位はどれですか。
$\psi_2 = (0.5,\ 0.5,\ 0,\ -0.5,\ -0.5)$ の節はいくつですか



使う読み方　② 上の準位ほど節が多い　③ 係数 → 軌道の形

演習 B の答え（1）

問 1　ψ_1（$x = -1.732$）の係数・検算・規格化と、電子の多い所

① 使う式　$c_{r+1} = -xc_r - c_{r-1}$（$-x = 1.732$）

② 見当　同符号で、内側ほど大きいはず

③ 端から順に

$$c_2 = 1.732 \times 1 = 1.732$$

$$c_3 = 1.732^2 - 1 = 3 - 1 = 2$$

$$c_4 = 1.732 \times 2 - 1.732 = 1.732$$

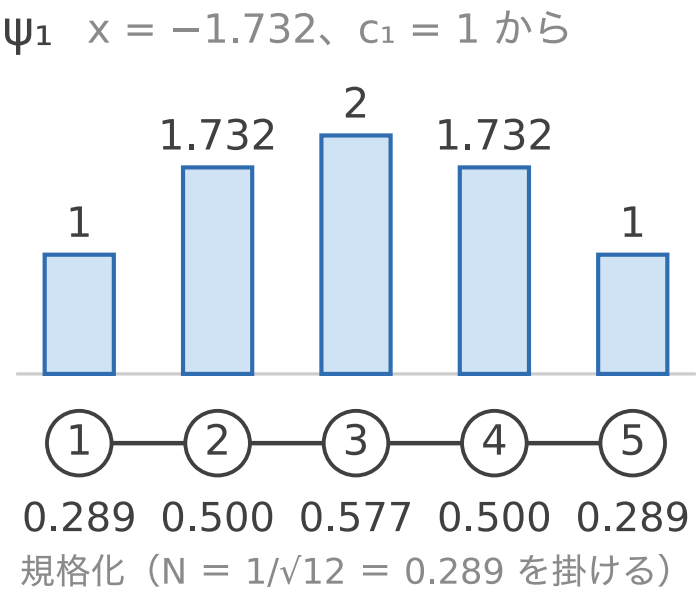
$$c_5 = 1.732^2 - 2 = 3 - 2 = 1$$

④ 検算　$c_4 + xc_5 = 1.732 - 1.732 = 0$

⑤ 規格化　2 乗の和 12：$N = 1/\sqrt{12} = 0.289$

答え　$(0.289,\ 0.500,\ 0.577,\ 0.500,\ 0.289)$

⑥ 意味　電子は中央に多く、節なしで鎖全体に広がる



演習 B の答え（2）

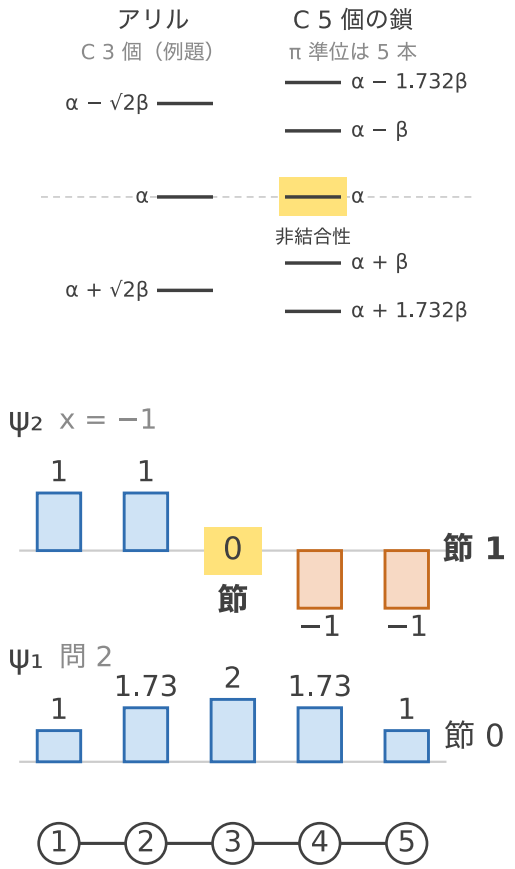
問 2　非結合性の準位と、ψ_2 の節

① 非結合性　$x = 0 : E = \alpha$（孤立した $2p_z$ と同じ高さ）

② ψ_2 の符号　$(0.5,\ 0.5,\ 0,\ -0.5,\ -0.5)$：C3 を挟んで $+$ から $-$ へ

答え　非結合性は $E = \alpha$。ψ_2 の節は 1 つ（C3 の上）

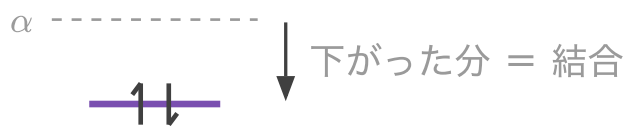
③ 意味　ψ_1 は節 0、ψ_2 は節 1：上の準位ほど節が多い



要点：上の準位ほど節が多い。節の上の原子（C3）に、その軌道の電子はいない

思い出す：今日の読み方 3 か条

読み方 ①

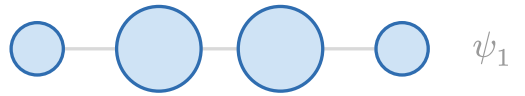


＿＿ 準位の電子 → 結合を強める

読み方 ②

上の準位ほど ＿＿ が多い

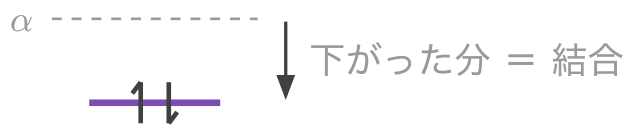
読み方 ③



係数の大きさと符号 → 軌道の ＿＿

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

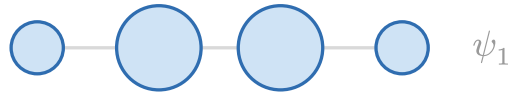


低い準位の電子 → 結合を強める

読み方 ②

上の準位ほど節が多い

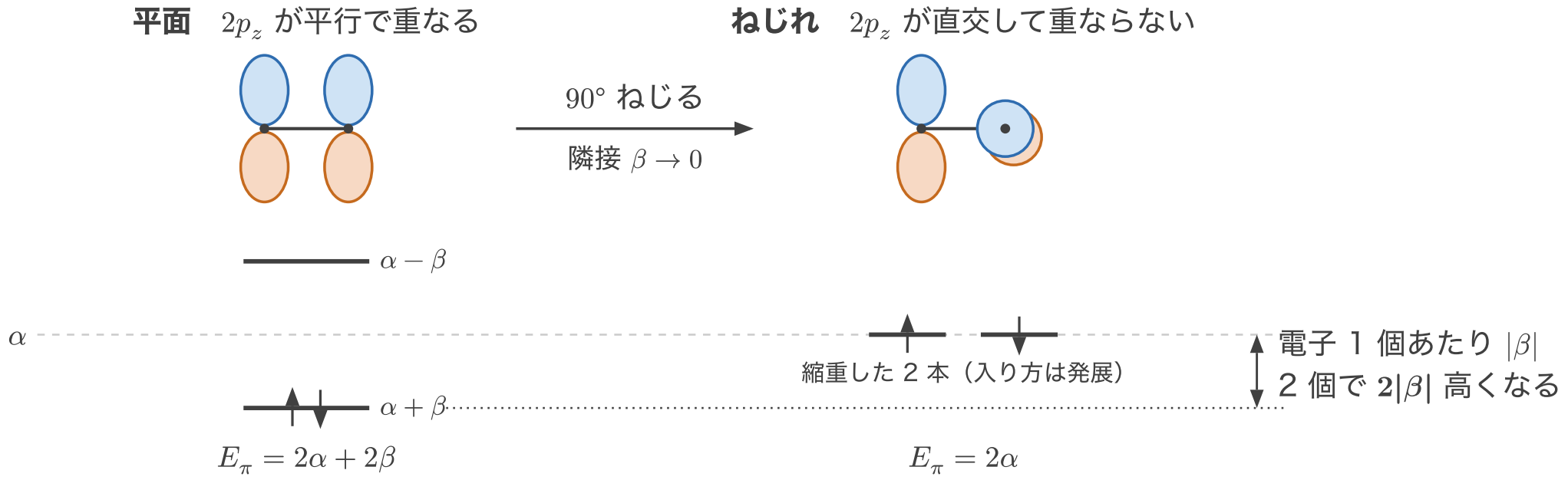
読み方 ③



係数の大きさと符号 → 軌道の形

まとめ：謎 1 への答え

謎 1　二重結合は、なぜ回転しにくいのか



ねじると π の重なりが消え、$2|\beta|$ を失う

π 結合は横並びの重なり。ねじると重なりが消えて切れる

今日の復習

教科書 §8.2〜8.3・付録 A.3

どこで	すること
動く図（ねじれ）	ねじる角度を変えて、準位と E_π がどうなるかを、読み方 ① で言う
動く図（鎖の準位）	炭素 2・3・4 個を押して、準位の並びと節の数を、読み方 ② ③ で言う
§8.2 末尾	π 結合エネルギーと非局在化エネルギーの関係（量子化学 2 の第 1 章で定義）
§8.3	4×4 の行列式を二つの 3×3 に開く段、四つの MO の表（ψ_2〜ψ_4 の係数）
付録 A.3	行列式の展開の一般的な手順（余因子展開）
発展の箱	§8.2 ねじる途中の π エネルギー（$E_\pi = 2\alpha + 2\beta\cos\theta$）、§8.3 係数を「両隣の和」の規則として読む（局所則）。試験の範囲外

次回予告：第 12 回 π 結合次数と電子密度

教科書 §8.3〜8.4

（エタンの C–C 単結合は 1.54 Å）

次回の謎

ブタジエンの中央の結合は、単結合か

- **復習の手引き**（第 10 回に配布）の目標 11 の残りは今日の復習で。結合次数・電荷の目標は次回のあとに

今日の復習 演習 A・B を解き直す・小テスト第 11 回　**次回の予習** 今日の手順を見直す・教科書 §8.3〜8.4

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. 4×4 の行列式を、3×3 に落とす
2. 行列式の展開の符号と、1.618 という数
3. 準位は、なぜ上下対称に並ぶのか
4. ねじる途中は、どうなるのか
5. $2|\beta|$ は、どれくらいか
6. 光を当てると、なぜ回れるのか
7. 係数は、なぜ端から順に決まるのか
8. ψ_2〜ψ_4 の係数は、どう求めるか

発展 例題：4×4 の行列式を、3×3 に落とす（ブタジエン） 教科書 §8.3

問題　ブタジエン（炭素 1–2–3–4）の行列式を一行目で展開し、x をすべて求めてください

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

解き方

① 展開　一行目 $(x,\ 1,\ 0,\ 0)$ で展開（0 の 2 項は消える）

② 1 つ目　アリルと同じ形 → $x^3 - 2x$（アリルの例題の答え）

③ 2 つ目　これも一行目 $(1,\ 1,\ 0)$ で：$1 \cdot (x \cdot x - 1 \cdot 1)$
$-1 \cdot (0 \cdot x - 1 \cdot 0) + 0 = x^2 - 1$

④ まとめる　$x(x^3 - 2x) - (x^2 - 1) = x^4 - 2x^2 - x^2 + 1$
$= x^4 - 3x^2 + 1$

⑤ 解く　$y = x^2 \to y^2 - 3y + 1 = 0 \to$ 解の公式
$y = (3 \pm \sqrt{5})/2 = 2.618,\ 0.382$

答え　$x = \pm\sqrt{y} = \pm 1.618,\ \pm 0.618 \to$
$E = \alpha \pm 1.618\beta,\ \alpha \pm 0.618\beta$

← 本編 p.11 に戻る

発展 行列式の展開の符号と、1.618 という数

付録 A.3

一行目で展開：成分 × 小行列（その行と列を除いた残り）に、符号 ＋ − ＋ − …

$$\begin{vmatrix} + & - & + & - \\ - & + & - & + \\ + & - & + & - \\ - & + & - & + \end{vmatrix}$$

符号は市松模様。どの行・どの列で展開しても同じ値（0 の多い行や列を選ぶと早い）

ブタジエンの $x^4 - 3x^2 + 1$ は、2 次式 2 つに分かれる

$$x^4 - 3x^2 + 1 = (x^2 - x - 1)(x^2 + x - 1)$$

- $x^2 - x - 1 = 0 \rightarrow$
  $$x = \frac{1 \pm \sqrt{5}}{2} = 1.618,\ -0.618$$
- $x^2 + x - 1 = 0 \rightarrow$
  $$x = \frac{-1 \pm \sqrt{5}}{2} = 0.618,\ -1.618$$

1.618 は黄金比 $\varphi = (1+\sqrt{5})/2$、0.618 は $1/\varphi = \varphi - 1$

← 本編 p.11 に戻る

発展 準位は、なぜ上下対称に並ぶのか

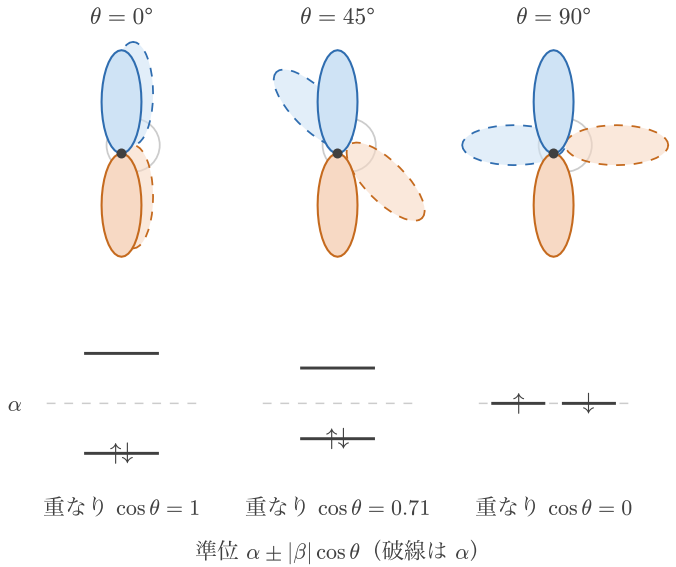
教科書 §8.2

- 鎖の分子（エチレン・アリル・ブタジエン）では、炭素に一つおきに印を付けられる（隣どうしは必ず違う印）
- 印の付いた炭素の係数だけ符号を変えると、x の解が $-x$ の解に変わる → 準位は α を挟んで $\pm$ の組
- x の解の和はいつも 0（x の解は、隣接の 1 だけでできた行列の固有値の符号を変えたもの。その和は対角の和 0）→ 準位の和は $N\alpha$
- 三員環のように奇数の環では、一つおきの印が付けられず、上下の対称が崩れる（和が 0 なのは同じ）

← 本編 p.11 に戻る

発展 ねじる途中は、どうなるのか

教科書 §8.2 の発展



- β を $\beta\cos\theta$ に置くと、準位は $\alpha \pm |\beta|\cos\theta$、$E_\pi = 2\alpha + 2\beta\cos\theta$
- 30° ではまだ 87 % の π 結合が残る。90° で 0
- 90° では縮重した 2 本に 2 個（図では 1 本に 1 個ずつ）。スピンの向きがそろうか逆かは、ヒュッケル法では区別できない（電子どうしの反発を入れていないので、どちらも 2α）

← 本編 p.8 に戻る

発展 $2|\beta|$ は、どれくらいか

教科書 §8.2・量子化学 2 の第 2 章

見積もりのもと	$\lvert\beta\rvert$	$2\lvert\beta\rvert$
実測の回転障壁（2-ブテンのシス・トランス異性化、約 260 kJ/mol）	約 130 kJ/mol	約 260 kJ/mol
ベンゼンの安定化（水素化熱、量子化学 2 の第 2 章）	約 75 kJ/mol	約 150 kJ/mol

- 本編の約 260 kJ/mol は、回転障壁を $2\lvert\beta\rvert$ とみた値。ベンゼンの安定化から決めると、その 6 割ほど
- β は、何を再現させるかで値が変わる経験的な量。比べるときは同じ決め方の β で

← 本編 p.8 に戻る

発展 光を当てると、なぜ回れるのか

教科書 §8.2

	光を当てる前	$\pi \to \pi^*$ に 1 個上げた後
電子の入り方	ψ_1 に 2 個	ψ_1 に 1 個、ψ_2 に 1 個
E_π	$2\alpha + 2\beta$	$(\alpha+\beta) + (\alpha-\beta) = 2\alpha$
ねじったときの損	$2\lvert\beta\rvert$	なし（π 結合が消えている）

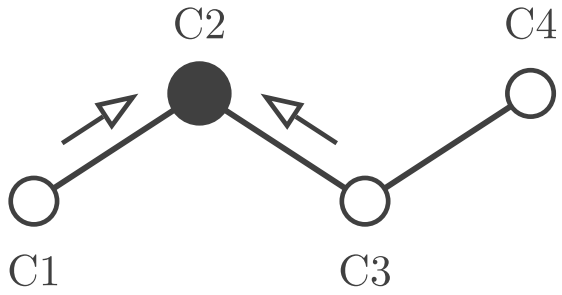
- 光で π 結合が外れると、C=C はねじれられる。もとに戻るとき、シス形にもトランス形にもなる
- 目の中では、レチナールのシス形が光を吸ってトランス形に変わり、視覚の信号が始まる

← 本編 p.8 に戻る

発展 係数は、なぜ端から順に決まるのか

教科書 §8.3 の発展

(a) 原子 r の式（r 行目）には r と両隣だけが現れる



2 行目：$c_1 + xc_2 + c_3 = 0$

原子 2（黒丸）と両隣 1・3 の係数だけ。原子 4 は現れない

端の 1 行目 $xc_1 + c_2 = 0$・4 行目 $c_3 + xc_4 = 0$ は隣が一つ

(b) 端から順に決める（ψ_1：$x = -1.618$）

$c_1 = 1$	→	$c_2 = 1.618$	→	$c_3 = 1.618$	→	$c_4 = 1$	- -▷	4 行目：検算 ✓
出発点		1 行目		2 行目		3 行目		$c_3 + xc_4 = 1.618 - 1.618 = 0$

(a) 原子 r の式には r と両隣の係数だけ（本編の係数の例題（2）のまとめと同じ）。(b) ψ_1（$x = -1.618$）で $c_1 = 1$ から順に決まり、4 行目は検算

← 本編 p.14 に戻る

発展 ψ_2〜ψ_4 の係数は、どう求めるか

教科書 §8.3

$x = -0.618$ を、例題と同じ漸化式 $c_{r+1} = -x\,c_r - c_{r-1}$ に入れる

	c_1	c_2	c_3	c_4
$c_1 = 1$ から	1	0.618	-0.618	-1
$N = 0.602$ 倍	0.602	0.372	-0.372	-0.602

$c_3 = 0.618^2 - 1$、$c_4 = -0.618^2 - 0.618$。4 行目 $c_3 + xc_4 = 0$ で検算。$N = 1/\sqrt{2.764}$

- 符号は ＋ ＋ − −：C2 と C3 の間に節が 1 つ
- 同じ手順で ψ_3（$x = +0.618$）$= (0.602,\ -0.372,\ -0.372,\ 0.602)$、$\psi_4$（$x = +1.618$）$= (0.372,\ -0.602,\ 0.602,\ -0.372)$

← 本編 p.16 に戻る