1.2.2 Hückel分子軌道の計算手順

簡単のために，エチレンの場合を例にとって，Hückel分子軌道の計算手順を示す。

ふたつの炭素原子のそれぞれの2pｚ軌道を $ϕ\_{1},ϕ\_{2}$とすれば，分子軌道 $ψ$ は

$ψ=C\_{1}ϕ\_{1}+C\_{2}ϕ\_{2}$ (8)

と書ける。（LCAO近似）

$∫ϕ\_{i}Hϕ\_{j}ⅆτ=H\_{ij}$(9)

$∫ϕ\_{i}ϕ\_{j}ⅆτ=S\_{ij}$ (10)

とおいて，式(7)を書きなおすと

$ε=\frac{C\_{1}^{2}H\_{11}+2C\_{1}C\_{2}H\_{12}+C\_{2}^{2}H\_{22}}{C\_{1}^{2}S\_{11}+2C\_{1}C\_{2}S\_{12}+C\_{2}^{2}S\_{22}}$ (11)

となる。さらに，

1. すべてのクーロン積分の値は等しい。

$$∫ϕ\_{i}Hϕ\_{i}ⅆτ=α$$

1. 共鳴積分は，結合している原子間ではすべて等しく，結合していない原子間では零とする。

$$∫ϕ\_{i}Hϕ\_{j}ⅆτ=\left\{\begin{array}{c}\& β, if i,j are adjacent\\\& 0, if i,j are not adjacent\end{array}\right.$$

1. 重なり積分は自分自身との間を除いては零とする。
2. 基底原子軌道関数は規格化されているものとする。

$$∫ϕ\_{i}ϕ\_{j}ⅆτ=\left\{\begin{array}{c}\& 1, if i=j \\\& 0, if i\ne j\end{array}\right.$$

とすると、(11)式は，次のようになる。

$ε=\frac{C\_{1}^{2}α+2C\_{1}C\_{2}β+C\_{2}^{2}α}{C\_{1}^{2}+C\_{2}^{2}}$ (12)

この式を$C\_{1}, C\_{2}$についてそれぞれ偏微分し，極値を与える条件から，次の式が得られる。（注）

$C\_{1}\left(α-ε\right)+C\_{2}β=0$ (13)

$C\_{1}β+C\_{2}\left(α-ε\right)=0$ (14)

連立方程式(13),(14)が，$C\_{1}=C\_{2}=0$ 以外に意味のある根を持つためには

$\left|\begin{matrix}α-ε&β\\β&α-ε\end{matrix}\right|=0$ (15)

が成立する必要がある。いま，すべての要素を$β$で割って，

${\left(α-ε\right)}/{β}=λ$ (16)

とおけば，

$\left|\begin{matrix}λ&1\\1&λ\end{matrix}\right|=0$ (17)

が得られる。これを展開して解くと，解として $λ=\pm 1$ を得る。それぞれの根を式(16)に代入すると，

$ε\_{1}=α+β$ (18)

$ε\_{2}=α-β$ (19)

が得られる。

$ε\_{1}, ε\_{2}$ を式(13),(14)に代入し，規格化条件

$$C\_{1}^{2}+C\_{2}^{2}=1$$

と併せると、それぞれの分子軌道の係数が求められ，

$ψ\_{1}=\frac{1}{\sqrt{2}}(ϕ\_{1}+ϕ\_{2})$ (20)

$ψ\_{2}=\frac{1}{\sqrt{2}}(ϕ\_{1}-ϕ\_{2})$ (21)

が得られる。

【演習】　アリルの場合　（$ ψ=C\_{1}ϕ\_{1}+C\_{2}ϕ\_{2}+C\_{3}ϕ\_{3}$ ）とブタジエンの場合（$ ψ=C\_{1}ϕ\_{1}+C\_{2}ϕ\_{2}+C\_{3}ϕ\_{3}+C\_{4}ϕ\_{4}$ ）について，ヒュッケル分子軌道を求めなさい。

（注）$C\_{1}$ に関する偏微分は、分数関数の微分の公式から

$$\frac{∂ε}{∂C\_{1}}=\frac{\left(2C\_{1}α+2C\_{2}β\right)\left(C\_{1}^{2}+C\_{2}^{2}\right)-\left\{α\left(C\_{1}^{2}+C\_{2}^{2}\right)+2C\_{1}C\_{2}β\right\}×2C\_{1}}{\left(C\_{1}^{2}+C\_{2}^{2}\right)^{2}}$$

となる。式(12)を利用して$ε$ で置き換えると

$$=\frac{2C\_{1}α+2C\_{2}β-ε∙2C\_{1}}{C\_{1}^{2}+C\_{2}^{2}} = \frac{2\left\{C\_{1} \left(α -ε\right)+C\_{2}β\right\}}{C\_{1}^{2}+C\_{2}^{2}} $$

となる。

$C\_{1}^{2}+C\_{2}^{2}>0$ であるから、この式の値が 0 となるには、分子が0 となれば良く、式(13)が得られる。

$C\_{1}\left(α-ε\right)+C\_{2}β=0$ (13)

同様に、$C\_{2}$ に関する偏微分から、式(14)が得られる。