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 とすれば，分子軌道 は

(8)

と書ける。（LCAO近似）

(9)

(10)

とおいて，式(7)を書きなおすと

(11)

となる。さらに，

1. すべてのクーロン積分の値は等しい。
2. 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。
3. 重なり積分は自分自身との間を除いては零とする。
4. 基底原子軌道関数は規格化されているものとする。

とすると、(11)式は，次のようになる。

(12)

この式を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）

(13)

(14)

連立方程式(13),(14)が， 以外に意味のある根を持つためには

(15)

が成立する必要がある。いま，すべての要素をで割って，

(16)

とおけば，

(17)

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

(18)

(19)

が得られる。

を式(13),(14)に代入し，規格化条件

と併せると、それぞれの分子軌道の係数が求められ，

(20)

(21)

が得られる。

【演習】　アリルの場合　（ ）とブタジエンの場合（ ）について，ヒュッケル分子軌道を求めなさい。

（注） に関する偏微分は、分数関数の微分の公式から

となる。式(12)を利用して で置き換えると

となる。

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。

(13)

同様に、 に関する偏微分から、式(14)が得られる。