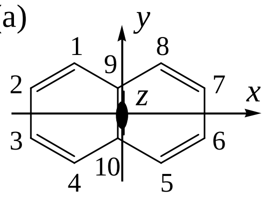
ナフタレンの分子軌道をπ電子のみ考えたヒュッケル法で計算する．対称性を考慮しないで永年方程式を解こうとすると10×10の行列式となってコンピューターの助けを借りないと解くのは困難であるが，対称性を考慮すれば以下のように手計算で解くことができる．

（１） すべての対称操作を考慮しなくても十分計算を簡略化できるので，本来の点群 D_{2h} の部分群である D_2 の対称性を考える．

（２） (a)のように原子の番号および x、y、z 軸をとり，それぞれの原子が各軸方向の C_2 によってどこへ動くかを表にすると(b)のようになる。動かない原子の数を数えて指標 χ が 10，0，−2，0 と求まる．

(a)



(b)

	E	$C_2(x)$	$C_2(y)$	$C_2(z)$
	1	−4	−8	5
	2	−3	−7	6
	3	−2	−6	7
	4	−1	−5	8
	5	−8	−4	1
	6	−7	−3	2
	7	−6	−2	3
	8	−5	−1	4
	9	−10	−9	10
	10	−9	−10	9
χ	10	−0	−2	0

(c)

D_2	E	$C_2(x)$	$C_2(y)$	$C_2(z)$
A	1	1	1	1
B_1	1	−1	−1	1
B_2	1	−1	1	−1
B_3	1	1	−1	−1

（３）D_2 の指標表は(c)のとおりである．簡約法則によって

$$A \qquad \frac{1}{4}(10\times1+(-2)\times1)=2$$

$$B_1 \qquad \frac{1}{4}(10\times1+(-2)\times(-1))=3$$

$$B_2 \qquad \frac{1}{4}(10\times1+(-2)\times1)=2$$

$$B_3 \qquad \frac{1}{4}(10\times1+(-2)\times(-1))=3$$

よって

$2A+3B_1+2B_2+3B_3$

と簡約される．

（４） 対称軌道は(b)表の各欄に(c)の指標をかけて得られる．

$$A \quad \frac{1}{2}(\chi_1-\chi_4+\chi_5-\chi_8),\ \frac{1}{2}(\chi_2-\chi_3+\chi_6-\chi_7)$$

$$B_1 \quad \frac{1}{2}(\chi_1+\chi_4+\chi_5+\chi_8),\ \frac{1}{2}(\chi_2+\chi_3+\chi_6+\chi_7),\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_9+\chi_{10})$$

B_2 $\frac{1}{2}(\chi_1+\chi_4-\chi_5-\chi_8)$， $\frac{1}{2}(\chi_2+\chi_3-\chi_6-\chi_7)$

B_3 $\frac{1}{2}(\chi_1-\chi_4-\chi_5+\chi_8)$， $\frac{1}{2}(\chi_2-\chi_3-\chi_6+\chi_7)$， $\frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_9-\chi_{10})$

ここで例えば

$$\int(\chi_1+\chi_4+\chi_5+\chi_8)^*(\chi_1+\chi_4+\chi_5+\chi_8)d\tau=$$
$$\int\chi_1{}^*\chi_1 d\tau+\int\chi_4{}^*\chi_4 d\tau+\int\chi_5{}^*\chi_5 d\tau+\int\chi_8{}^*\chi_{81} d\tau=4$$

なので，規格化因子$\frac{1}{2}$ （または$\frac{1}{\sqrt{2}}$）がつく．ヒュッケル法の精神に則って重なり積分

$S=\int\chi_1{}^*\chi_2 d\tau$ などはすべて 0 とおいた．このように，対称軌道は，それぞれ(1, 4, 5, 8), (2, 3, 6, 7)，(9, 10)といった等価な原子に±1 をかけて足し合わせたものになっている。

（５） 永年方程式は，例えば A について

$$\begin{vmatrix}\alpha-E & \beta \\ \beta & \alpha-\beta-E\end{vmatrix}=0$$ となる．この式は以下のようにして求められる．

$$M_{11}=\int\frac{1}{2}(\chi_1-\chi_4+\chi_5-\chi_8)^* h\frac{1}{2}(\chi_1-\chi_4+\chi_5-\chi_8)d\tau$$

$$=\frac{1}{4}\left[\int\chi_1{}^*h\chi_1 d\tau+\int\chi_4{}^*h\chi_4 d\tau+\int\chi_5{}^*h\chi_5 d\tau+\int\chi_8{}^*h\chi_8 d\tau\right]=\frac{4\alpha}{4}=\alpha$$

$$M_{12}=\int\frac{1}{2}(\chi_1-\chi_4+\chi_5-\chi_8)^* h\frac{1}{2}(\chi_2-\chi_3+\chi_6-\chi_7)d\tau$$

$$=\frac{1}{4}\left[\int\chi_1{}^*h\chi_2 d\tau+\int\chi_4{}^*h\chi_3 d\tau+\int\chi_5{}^*h\chi_6 d\tau+\int\chi_8{}^*h\chi_7 d\tau\right]=\frac{4\beta}{4}=\beta$$

$$M_{22}=\int\frac{1}{2}(\chi_2-\chi_3+\chi_6-\chi_7)^* h\frac{1}{2}(\chi_2-\chi_3+\chi_6-\chi_7)d\tau$$

$$=\frac{1}{4}\left[\int\chi_2{}^*h\chi_2 d\tau+\int\chi_3{}^*h\chi_3 d\tau+\int\chi_6{}^*h\chi_6 d\tau+\int\chi_7{}^*h\chi_7 d\tau-2\int\chi_2{}^*h\chi_3 d\tau-2\int\chi_6{}^*h\chi_7 d\tau\right]$$

$$=\frac{4\alpha-4\beta}{4}=\alpha-\beta$$

ここで$x=\frac{\alpha-E}{\beta}$とおくと $\begin{vmatrix}x & 1 \\ 1 & x-1\end{vmatrix}=0$ より $x(x-1)-1=0$ だから

$x^2-x-1=0$ を解いて $x=\frac{1\pm\sqrt{5}}{2}=-0.618, 1.618$.

同様にして

B_1 $\begin{vmatrix} x & 1 & \sqrt{2} \\ 1 & x+1 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & x+1 \end{vmatrix} = 0$ より $x(x+1)^2 - 2(x+1) - (x+1) = 0$ だから

$(x^2 + x - 3)(x+1) = 0$ を解いて $x = -1, \dfrac{-1 \pm \sqrt{13}}{2} = -2.303, -1, 1.303$.

B_2 $\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x+1 \end{vmatrix} = 0$ より $x(x+1) - 1 = 0$ だから $x^2 + x - 1 = 0$ を解いて

$x = \dfrac{-1 \pm \sqrt{5}}{2} = -1.618, 0.618$.

B_3 $\begin{vmatrix} x & 1 & \sqrt{2} \\ 1 & x-1 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & x-1 \end{vmatrix} = 0$ より $x(x-1)^2 - 2(x-1) - (x-1) = 0$ だから

$(x^2 - x - 3)(x-1) = 0$ を解いて $x = 1, \dfrac{1 \pm \sqrt{13}}{2} = -1.303, 1, 2.303$.

以上まとめると，エネルギーレベルは下から順に

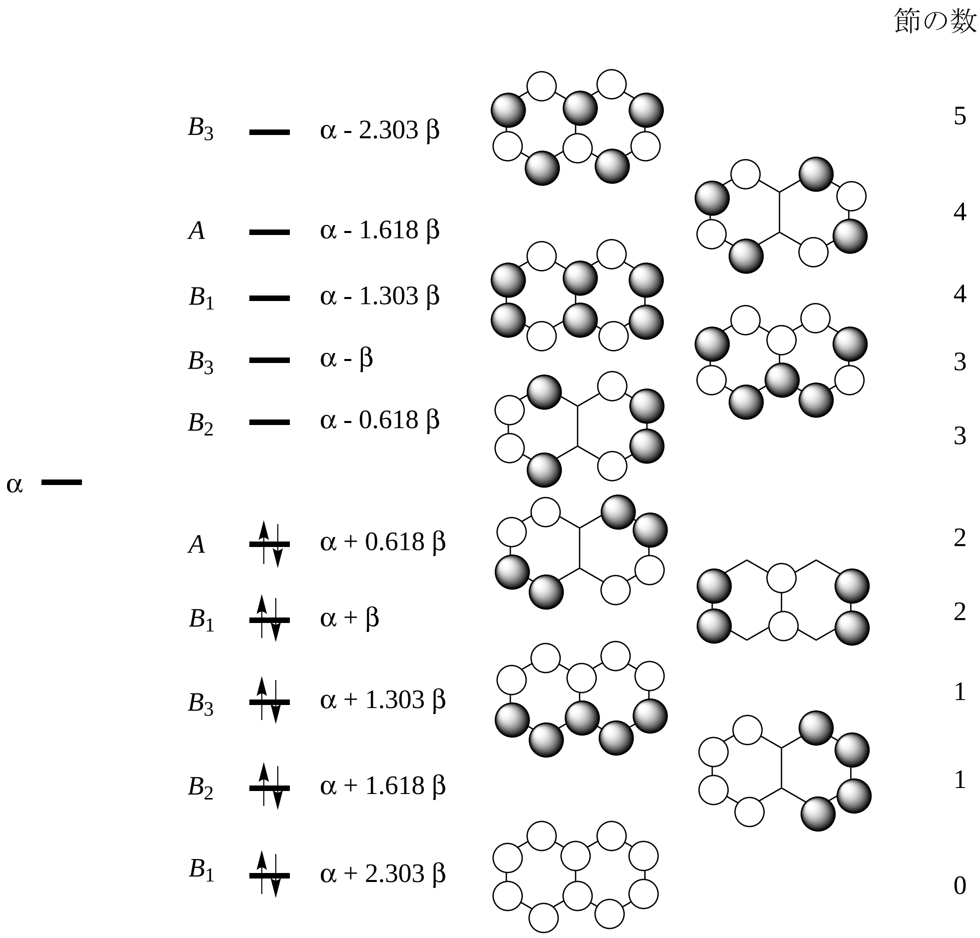
$E=$	$\alpha+2.303\beta$,	$\alpha+1.618\beta$,	$\alpha+1.303\beta$,	$\alpha+\beta$,	$\alpha+0.618\beta$,
	B_1	B_2	B_3	B_1	A
	$\alpha-0.618\beta$,	$\alpha-\beta$,	$\alpha-1.303\beta$,	$\alpha-1.618\beta$,	$\alpha-2.303\beta$
	B_2	B_3	B_1	A	B_3

となる（次ページ図）．π結合のエネルギーは

$2(2.303+1.618+1.303+1+0.618)\beta = 13.664\beta$

もともと５つの二重結合があり 10β であるので 3.664β が非局在による安定化エネルギーである．

軌道の形は正式には永年方程式の元となった連立方程式を解かないと求められないが，① 対称軌道からできていることと，② 節がひとつずつ増えていくこと，を使うと，図のように求められる．節が１個，２個・・のものが２つずつあるのは，２次元の平面分子であるため節の入れ方に縦横２種類ずつあるためである．


節の数
B3 α - 2.303 β 5
4
A α - 1.618 β
B1 α - 1.303 β 4
B3 α - β 3
B2 α - 0.618 β 3
α
A α + 0.618 β 2
B1 α + β 2
B3 α + 1.303 β 1
B2 α + 1.618 β 1
B1 α + 2.303 β 0