

## [対話] Mathematica によるヒュッケルの分子軌道計算

KENZOU

2005 年 5 月 5 日

いよいよ春もたけなわ、桜も散り、梅雨の到来にそなえ、紫陽花がこれからとばかり咲き競わんとしている。窓に射し込む日差しは、夏の強い力を秘めている。いよいよ入梅も近いかと、季節の変化を肌で感じさせるある日の昼間、コニーが K 氏に分子軌道法についてさかんに質問を浴びせかけていた。。

- コニー：Hückel の分子軌道法って本当に素晴らしいわね。まったくの初心者の私にも、ブタジエンの電子のエネルギー準位なんか、 $x(= \frac{\alpha-E}{\beta})$  の 4 次方程式となる永年行列を解くのになすこし苦労したけど、手計算で解けたときは感動したわ。飛び飛びのエネルギー準位とその分子軌道関数を書き下した時は、いよいよ量子化学の世界に一歩足を踏み入れたような感激を味わったわ。
- K 氏：それは大変結構なことだね。その感動は忘れないように心の中にしっかりと仕舞っておいて、忘れそうになったら思いだすことだね。感動というのは大切なものだからね。さてと、先ほど Hückel の分子軌道法の話でちょっと引っかかっているところがあるといっていたけど、計算の手順をたどりながら簡単に復習してみようか？ いいかい。
- コニー：是非お願いしますわ。
- K 氏：それでは（といいながら黒板になにやら書き始める。。）
  - (1) 原子に番号付けをする。この順序は特に問わない。
  - (2) 分子軌道関数を 中心の  $2p_z$  軌道を用いて LCAO で表す。
$$\psi = \sum_i^n c_i \chi_i$$
  - (3) 原子数  $n$  に対して  $n \times n$  の永年行列式 (Hückel 行列式) をつくり、対角項を  $x$  と置く。
  - (4) 行列式の非対角項のうち、結合している原子間の非対角項には 1、結合していない原子間の非対角項は 0 とする。
$$|H_{ij} - \delta_{ij}\epsilon| = 0 \quad (H_{ii} = \alpha_i, H_{ij} = \beta_{ij}, \delta_{ii} = 1, \delta_{ij} = 0)$$
  - (5) 永年行列式を展開し、 $n$  次方程式を解いて  $n$  個の  $x$  の値を求める。この  $x_i$  の値から  $n$  個の軌道エネルギーが  $\epsilon_i = \alpha - x_i \beta$  と求められる。
  - (6) それぞれの  $x$  の値に対して連立 1 次方程式から LCAO 係数の大きさの相互間関係を求め、原子軌道関数の規格化条件を使って LCAO の係数を決める。

となるよね。

- コニー：そうね、計算の手順はそのように習ったわ。ただ、折角だから具体的な例で上の手順をフォローしていただけないかしら。

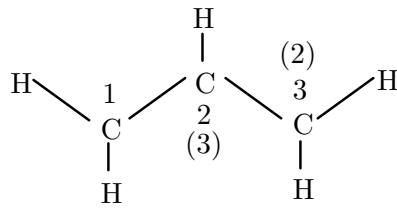


図 1: アリル

- K 氏：そうだね、その方が復習になるよね。それじゃアリル分子 ( $C_3H_5$ :  $CH_2CHCH_2$ ) を例に取り上げてちょっと詳しくフォローしてみようか。まず、処方箋 (1) に従って、アリルの原子の番号付けを図 1 のようにする。( ) 内の数字はあとで説明するから今は気にしないで。処方箋 (2) に従って分子軌道は

$$\psi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2 + c_3\chi_3$$

と書けるよね。次に処方箋 (3) で永年行列式を作るのだけど、この具体的なやり方は省略して結果だけを書いておくことにすると、尤もこの時に Hückel 法の真骨頂である処方箋 (4) を使っているよ、ここで  $x = (\alpha - E)/\beta$  だったよね。アリルに対する連立一次方程式は

$$\left. \begin{aligned} c_1(x) + c_2(1) + c_3(0) &= 0 \\ c_1(1) + c_2(x) + c_3(1) &= 0 \\ c_1(0) + c_2(1) + c_3(x) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

これは書き換えると

$$\begin{pmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = 0 \quad (2)$$

となる。ちょっとわき道にそれるけど (2) の形をよく見てご覧。分かりやすいように元に戻して書くと

$$\begin{pmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = 0 \quad (3)$$

さらに進めると

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 \\ \beta & \alpha & \beta \\ 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} \quad (4)$$

となるね。そこで

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 \\ \beta & \alpha & \beta \\ 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix}, \quad \mathbf{v} = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix}$$

とすると、(4) は、 $\mathbf{A}\mathbf{v} = E\mathbf{v}$  となって、結局 (4) は、線形代数で習う、 $E$  を固有値とする固有値問題になるということに注意しておいて欲しい。うるさく言うとマトリクス  $\mathbf{A}$  は対称マトリクス

(エルミートマトリクス) になっていることが前提なんだが、ハミルトニアンがエルミートなのでこの条件は自動的に満たされていることになるんだ。尤もこの辺の話は今聞き流しておけばいいよ。

さて、(1) が  $c_i = 0$  以外の解を持ちための条件は

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (5)$$

だったよね。ところで、いまスラスラと永年行列を書いたけど、実はコツがあってね、そのコツをちょっと伝授しておこう。すでに知っていればゴメン。

行列式の並びは

$$\begin{vmatrix} 1, 1 & 1, 2 & 1, 3 \\ 2, 1 & 2, 2 & 2, 3 \\ 3, 1 & 3, 2 & 3, 3 \end{vmatrix} = 0$$

となっているだろう。1, 1 は自分同士で  $x$ 、1, 2 はこの場合すぐお隣だから 1、1, 3 は離れているから 0 という調子でやっていけば、ベンゼンやナフタレンのように原子の数がかなり多いやつでもすぐ永年行列式は書けるようになるよ。

- コニー：なるほど、チョツとしたコツね、勉強になったわ。さて、それと、、、
- K 氏：コフォン（と咳払いしながら）それで処方箋 (5) にいくのだが、永年行列式 (5) を解くと、 $x$  が求まってそこからエネルギー  $E$  がでてくる訳だ。早速やってみると

$$x^3 - 2x = 0$$

となって、 $x = 0$ 、 $x = \pm\sqrt{2}$  が得られる。したがってアリルの電子エネルギーは、共鳴積分 ( $\beta$ ) は負の値ということに注意して、低いほうから並べると

$$E_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta, E_2 = \alpha, E_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta$$

となる。次に、処方箋 (6) に入るけど、ここまでいいかな？

- コニー：OK よ。クーロン積分を  $\alpha$  とおき、共鳴積分を  $\beta$  と置いて、具体的数値を使わないというのも Hückel 法の特徴だと講義で習ったけど、たしかに式がすっきりするわね。
- K 氏：よく知っているジャン。僕も、明かすけど、学生時代に始めて Hückel の分子軌道法を習ったときは目から鱗が落ちたような感激を味わったもんだ。量子力学の難しい数学に辟易していたから、なんと簡単にエネルギー準位が求まるのかと、、、これは先ほどコニーが言った感動と相通じるものがあるね。さて、処方箋 (6) の最終コーナーだ。まずエネルギーが  $E_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta$  の分子軌道関数を求めてみよう。 $x = -\sqrt{2}$  を (1) に代入して整理すると

$$c_2 = \sqrt{c_1}, c_3 = c_1$$

が得られる。ここで分子軌道関数の規格化条件である

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1$$

を使うと

$$\left. \begin{aligned} c_1^2 &= 1/4 \longrightarrow c_1 = 1/2 \\ c_2^2 &= 1/2 \longrightarrow c_2 = 1/\sqrt{2} \\ c_3^2 &= 1/4 \longrightarrow c_3 = 1/2 \quad (\text{複合同順}) \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

となって、めでたくアリルの分子軌道関数が求められた。したがって  $E_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta$  に属する分子軌道関数は

$$\psi_1 = \frac{1}{2}(\chi_1 + \sqrt{2}\chi_2 + \chi_3)$$

と求まった。全く同様にして  $E_2$ 、 $E_3$  の場合を求めた結果を整理して書いておくと

$$\left. \begin{aligned} E_1 &= \alpha + \sqrt{2}\beta & \psi_1 &= \frac{1}{2}(\chi_1 + \sqrt{2}\chi_2 + \chi_3) \\ E_2 &= \alpha & \psi_2 &= \frac{\sqrt{2}}{2}(\chi_1 - \chi_3) \\ E_3 &= \alpha - \sqrt{2}\beta & \psi_3 &= \frac{1}{2}(\chi_1 - \sqrt{2}\chi_2 + \chi_3) \end{aligned} \right\}$$

以上だね。

- コニー：Kさん、ありがとう。おかげさまで私の知識の整理ができたわ。ところで(6)の複合同順ってどういう意味？
- K氏：そうだね。その説明が抜けていたね。係数  $c_i$  はプラスにもマイナスにもなるよね。これはどちらの符号をとってもいいんだ。つまり Shödinger の波動方程式は  $H\psi = E\psi$ 、ここで  $\psi = -\psi$  とすると  $-H\psi = -E\psi$  つまり  $H\psi = E\psi$  でもとの方程式と同じになるだろう。だから  $-\psi$  と  $\psi$  は物理的には同じということなんだ。尤も、量子力学で勉強すると思うが、 $\psi(x)$  と  $\psi(-x)$  との関係ではないことに注意が必要だが、、、、ということで、複合同順の意味が分かった？
- コニー：よく分かったわ。あと一つ質問があるのだけど。。
- K氏：なんでもどうぞ、、、、ところでコーヒーでも淹れようか。ちょっと一服しよう。
- コニー：賛成 !!

\*\*\*\*\*

### ティータイム

\*\*\*\*\*

- K氏：さてと、なんの質問だった？
- コニー：処方箋(1)に関することなの。原子に番号をつける場合、「どのような順序でつけてもよい」となっているよね。この辺を説明していただける。
- K氏：了解。図1の( )のように番号を振ったとしよう。すると永年行列式(5)は、例の秘伝のコツを使えば

$$\begin{vmatrix} x & 0 & 1 \\ 0 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (7)$$

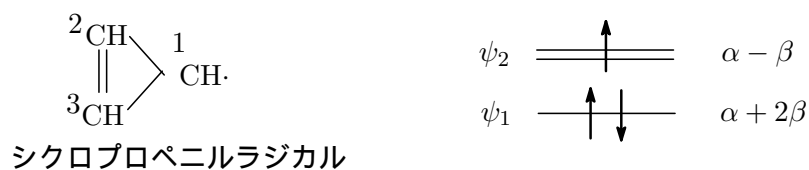
とすぐ書けるよね。行列式の知識<sup>1</sup>が要るけど、行列式 (7) で 1 行目と 2 行目を入れ替え、次に 1 列目と 2 列目を入れ替えると元の行列式 (5) に戻るだろ。結局、方程式としては同じになるんだ。

- コニー：ちょっと待って、今やってみるから。。。 あっできたわ！なるほど、そういうことだったの。なにかこの辺、対称行列との関係で秘密がありそうね、今はこれ以上いいけど。
- K 氏：(ゴクンと唾をのみながら、、、) そっ、そうだね、まあその話はこれくらいにしておいてと、オット、注意しておくべき点があるんだ。そのことを言うておかななくては、、、つまり計算すれば分かるけどエネルギー準位と分子軌道関数の関係はこの場合次ようになるんだ。

$$\left. \begin{aligned} E_1 &= \alpha + \sqrt{2}\beta & \psi_1 &= \frac{1}{2}(\chi_1 + \chi_2 + \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_3) \\ E_2 &= \alpha & \psi_2 &= -\frac{\sqrt{2}}{2}(\chi_1 - \chi_3) \\ E_3 &= \alpha - \sqrt{2}\beta & \psi_3 &= -\frac{1}{2}(\chi_1 + \chi_2 - \sqrt{2}\chi_3) \end{aligned} \right\}$$

ここで  $\chi_2 \rightarrow \chi_3$ 、 $\chi_3 \rightarrow \chi_2$  に置き換え、先ほど言った分子軌道関数の前に付く符号の留意点に注意して整理すると、前に得られた分子軌道関数と全く同じになることが分かる。ちょっとやってみよう。

- コニー：いまやってみるわ。。。 本当ね！そうだったわ。いろいろ面白いね。
- K 氏：(目を輝かせて) そういっていただけると嬉しいよ。どう、コーヒーでももう一杯？
- コニー：ありがとう、でも十分いただいたから、、、ところで、いま思い出したのだけど、エネルギーの縮退のあるようなケースでは分子軌道関数を求めるのに苦労するらしいということを先輩から聞きかじったことがあるのだけど。できればその辺のことも説明していただけるかしら？
- K 氏：う、う～ん、とうとうきましたね。ベンゼンなんか縮重エネルギーを持った代表選手としてテキストによくでてくるね。尤もベンゼンクラスになると、もう手計算では手に負えなくなるのも事実。そこでエネルギー縮退をもつシクロプロペニルラジカルでその辺りの事情を調べてみよう。シクロプロペニルラジカルって言うのは下に書いたような分子だ。ラジカルだから  $\text{CH}\cdot$  となっているよ。



シクロプロペニルラジカルに対する連立一次方程式は

$$\left. \begin{aligned} c_1(x) + c_2(1) + c_3(1) &= 0 \\ c_1(1) + c_2(x) + c_3(1) &= 0 \\ c_1(1) + c_2(1) + c_3(x) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

永年行列式は

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (9)$$

<sup>1</sup>任意の 2 つの行または列を入れ替えると行列式の値は-1 倍される。

これから  $x = -2, x = 1, x = 1$  が得られ、エネルギーは  $E_1 = \alpha + 2\beta, E_2 = \alpha - \beta, E_3 = \alpha - \beta$  となる。ここで  $E_2$  と  $E_3$  は縮退していることが分かる。ちょっと余談だけど、縮退しているエネルギー  $E_1, E_2$  に属する分子軌道関数をそれぞれ  $\psi_1, \psi_2$  としよう。そうするとその線形和も同じエネルギーに属する分子軌道関数になるんだ。この辺の話は量子力学で既に知っていると思うけど、まあ一応念のためということで。言葉ではピンと来ないもんだからちょっと数式で展開してやると

$$\left. \begin{aligned} \psi &= a_1\psi_1 + a_2\psi_2 \\ H\psi_1 &= E\psi_1, H\psi_2 = E\psi_2 \\ H\psi &= H(a_1\psi_1 + a_2\psi_2) = a_1E\psi_1 + a_2E\psi_2 = E\psi \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

となって、よく分かるだろう。ついでにこれらの関数は互いに直交しているということも付け加えておくよ。さて、 $x=-2$  の場合 (8) に代入して係数の関係を求めると  $c_1 = c_2 = c_3$  となる。これと規格化条件  $c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1$  を組み合わせると

$$c_1 = c_2 = c_3 = 1/\sqrt{3}$$

が得られる。ここまでは問題ないんだが、問題は次だね。 $x=1$  を代入すると  $c_1 + c_2 + c_3 = 0$  となる。これは変数が 3 個で方程式は 1 個。この方程式を満たす解は無数にあることになるよね。そこで  $c_1 = 0$  とおいても一般性を損なうことはない。これと規格化条件と組み合わせると

$$c_2 = 1/\sqrt{2}, c_3 = -1/\sqrt{2}$$

を得る。これでメデタシなんだが、いままででは 2 つの分子軌道関数しか計算できていないね。あと一つ見つけねばならないんだが。。そこで先ほど余談で言った軌道の直交性を使うんだね。 $c_i$  の組み合わせをベクトルとして考えて、互いにベクトルが直交するという条件を使うんだ。つまりベクトルの内積条件を使うことなんだね。ベクトル  $\mathbf{v} = (0, 1/\sqrt{2}, -1/\sqrt{2})$  と  $\mathbf{v}' = (c_1, c_2, c_3)$  は互いに直交するということから内積 0 とおいて

$$1/\sqrt{2}c_2 - 1/\sqrt{2}c_3 = 0$$

が得られる。これから  $c_2 = c_3$  とという関係式がでてきた。これと最初の方程式  $c_1 + c_2 + c_3 = 0$  を組み合わせ、さらに何度も顔をだしている規格直交化条件の下に解くと、新しいベクトル  $\mathbf{v}'$  の成分は

$$c_1 = 2/\sqrt{6}, c_2 = 1/\sqrt{6}, c_3 = 1/\sqrt{6}$$

となる (ホッ)。 (汗をぬぐいながら) 以上の結果を整理すると次のようになるよね。

$$\left. \begin{aligned} E_1 = \alpha + \beta & \quad \psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\chi_1 + \chi_2 + \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_3) \\ E_2 = \alpha & \quad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\chi_1 - \chi_2 - \chi_3) \\ E_3 = \alpha - \beta & \quad \psi_3 = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_2 - \chi_3) \end{aligned} \right\}$$

- コニー：パチパチパチ。お見事ね。お疲れ様。最後は線形代数でいうところの "重なりのある固有値問題" を解くことになるのね。大変よく分かりました。本当に感謝するわ。ただ、、、
- K 氏：ただ、、、 なんだい？

- コニー：いや、折角ここまでいろいろ教えてもらったけど、永年方程式で4次以上の計算を手でやろうしたら実際のところお手上げね。MOPACとかいう分子軌道計算ソフトって有名なフリーソフトがあるらしいけど、専門家向きよね。もっと手じかで簡単に計算できるソフトってないかしら。幸い Mathematica を使える環境にあるので、Mathematica を使ったプログラムがあれば嬉しいなと思うのだけど、、これってあつかましいお願いね。今日は本当にどうもありがとう。夢中になっていたから気づかなかったけど外は夕焼け空になったね。明日もお天気ね、それじゃ失礼しま～す。コーヒーご馳走さま～。
- K氏：ちょっとまってコニー。じつはあるんだよ！君が欲しがっているソフトが。
- コニー：うっそ～！うそでしょう、本当だとしたら余りにもとってつけたようなお話ね！
- K氏：まあ、まだバージョンのようなものだけど、いろんな分子の計算をやらせたけど、即座にエネルギー準位と分子軌道関数をはじき出してくれたよ。是非使ってみて。必要ならソースファイルを送ってあげてもいいよ。もし今USBメモリを持っているのならDWNLDしてあげるよ。まあ、ソースとしてはまだまだ改良の余地があると思うけど、、実際的には結構使いモノになっているので重宝しているんだ。以下はいろいろな分子を計算した中からピックアップしたほんの一例だけど、使い方の例として書いておくよ。尚、実行結果は、黒板の面積の関係から書く余裕はないので、それは実行したときの楽しみとしておこよう。プログラムソースをここに貼り付けるよ。

```
(*****
(* Huckel MO Calculation Program Using Mathematica *)
(* by KENZOU 2005.05 .05 *)
(*****)
```

```
huckel[H_] := Assuming[ $\beta > 0$ , Module[{a, k, i}, k = Length[H];
a = Eigenvalues[H]; Reverse[Table[a[[i]], {i, 1, k}]]]]
```

```
mo[H_] := Module[{a, b, k, m, n, p, A}, A = Reverse[Eigenvectors[H]];
k = Length[A]; b[1] = A[[1]]; a[1] = b[1] / Sqrt[b[1].b[1]];
b[n_] := b[n] = Simplify[A[[n]] - Sum[A[[n]].a[k] a[k], {k, 1, n-1}]];
a[n_] := a[n] = Simplify[b[n] / Sqrt[b[n].b[n]]];
Table[a[m], {m, 1, k}].Table[ $\chi_p$ , {p, 1, k}]
```

```
mDt[H_] := Module[{k, i, b = {}}, dSolXij = {}; k = Length[H];
deTa = Solve[Det[H] == 0, x]; For[i = 0, i < k, AppendTo[b, deTa[[i]]], i++];
For[i = 0, i < k, AppendTo[dSolXij, x /. b[[i]]], i++];
dSolXij // Expand;
Re[dSolXij];
```

```
moE[H_] := Module[{k, i, b = {}}, k = Length[H];
For[i = 0, i < k, b = AppendTo[b,  $\alpha - \beta x /. deTa[[i]]$ ], i++]; b]
```

```
moW[H_] := Module[{a, J}, a = mDt[H] // N; J = H /. x → a[[1]]; mo[J]]
```

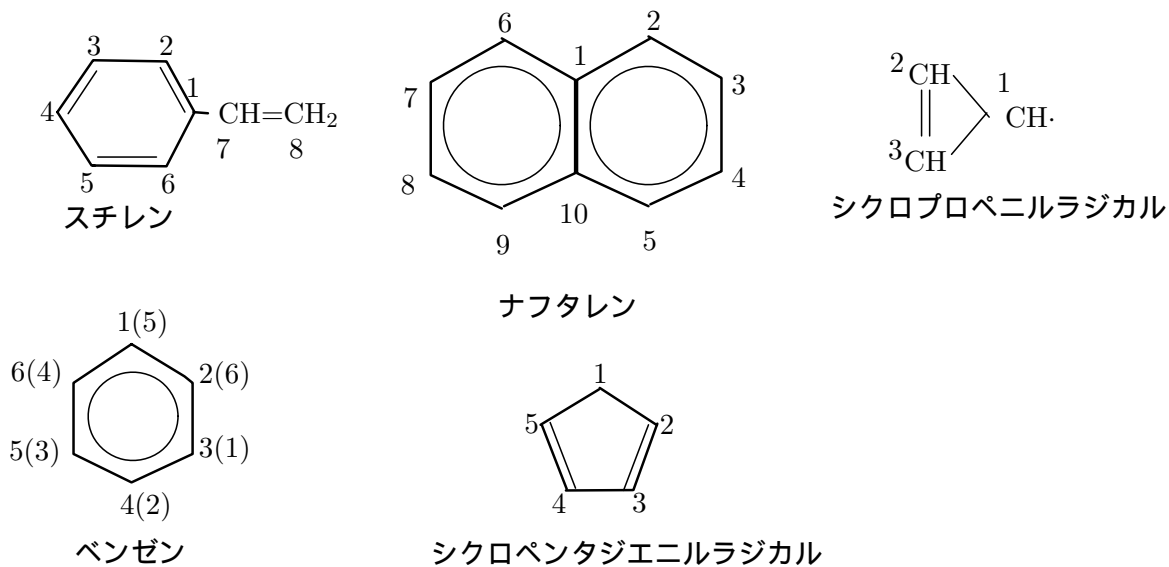


図 2: 計算例の分子達

< エネルギー縮退のない分子たちの計算例 >

ブタジエン

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

`En = huckel[H] // Expand // N`  
`mo[H] // Expand // N`

スチレン

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{pmatrix}$$

`mDt[H];`  
`moE[H] // N`  
`moW[H] // N`



ナフタレン

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{pmatrix}$$

**mDt**[**H**];

**moE**[**H**]**//N**

**moW**[**H**]**//N**

< エネルギー縮退のある分子たちの計算例 >

シクロプロペニルラジカル

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

**En = huckel**[**H**]

**mo**[**H**]

ベンゼン

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

**En = huckel**[**H**]

**mo**[**H**]**//Expand**;

シクロペンタジエニルラジカル

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

```
En = huckel[H] // Expand // N
mo[H] // N // Expand;
```

- K氏：以上、いろいろ見てきたけど、使い方はきわめて簡単だろう。
- コニー：そうね。これだけの少ないコマンドで結構大きな分子の計算ができるのはありがたいね。ところで入力コマンドとして
 

```
En = huckel[H] // Expand // N
mo[H] // N // Expand;
```

 を使ったり、
 

```
mDt[H];
moE[H] // N
moW[H] // N
```

 を使ったりしているけど、一つのコマンドに統一できないの？
- K氏：アイタ!! 鋭いところを突くね! huckel[H]、mo[H] や mDt[H]、moE[H]、mow[H] が何をやっているのか説明は省略するけどソースを見ればおよその見当はつくだろう。最初は huckel[H]、mo[H] で済ませていたんだ。これは、エネルギー準位とそれに対応した分子軌道関数を 1 : 1 に対応付けて結果を出してくれるというメリットがあって便利なんだ。しかし、ちょっとややこしい分子を計算させると Mathematica はオーバーヒートして解いてくれないんだ。そこでその対策として mDt[H]、moE[H]、mo[H] の関数を考えたんだ。こいつは非常に汎用的に使えるが、難点としてはエネルギー準位と分子軌道関数を 1 : 1 に対応づけてくれないという点。この点は今後改良していく必要があるんだが、コニーもなにかいい知恵があったら是非協力して欲しいな。ところで近々、「Mathematica による Hückel の分子軌道法計算」というのをレポートしようと思っているんだが、そこにはこのプログラムを使ってヘテロ原子を含むいろんな分子の計算例を載せたよ。リリースしたら知らせるよ。いつになるかは分からないけど、、、
- コニー：是非お願いね。なにか協力できることがあれば是非協力するわ。今日は本当にどうもありがとう。いま夕刻の 6 時過ぎね。K さんにはお昼からずっと付き合っていて本当に感謝するわ。それではそろそろお暇 (いとま) するわね。
- K氏：今日はつつい話しに力が入ったね。また、分からんところがあったらいつでもいらっしやい。それじゃ気をつけてね。
- コニー：ありがとう、さようなら～。