

固有ベクトル計算法 (その 2)

量子化学に於ける例題:ベンゼン

中野 嘉弘 (札幌市、後 3 年で 91 歳)

FAX 専 011-588-3354

E-mail: yoshihiro@river.ocn.ne.jp

は し が き

数学愛好者の仲間うちでも、「言語そのものの「普及は今一つ」の恨みがある。

この 8 月の JAPLA の恒例・夏季合宿の成果として、有能なる世話人・志村正人氏の報告(文献 1)を拝見した。大変、有益であった。

特に、固有ベクトルの計算法にしぼって、とりあえずエッセイの第一号(文献 2)を報告させて頂いたのは 9 月 25 日(土)であった。ところが、翌週の月曜日(27 日)

以来、速くも、西川会長様から、有益な計算を含めたコメントが、立て続けに、到来した(文献 3, 4, 5)。小生としては、嬉しい事であった。

また、同じ 27 日(月)には、仕掛け人の畏友・志村正人氏の「マトリックスの数学と数値計算(2):行列の変換」の報告も JAPLA の ウェブサイトに upload されたので、拝見出来るようになった(文献 6)。

御蔭様で、小生としては、更に努力しようとのムードになった。

それが、この 第 2 号 報告である。

これを書き上げた頃、西川 FAX の追加が来たり、また、西川情報の原本を見る機会があつて、書き直したり、テンヤワンヤの大騒ぎが続いたり、何時果てるか判らぬ事になった。とうとう、固有ベクトル計算の中野新法に到達したので、その速報も致そう。

1. 量子化学の固有ベクトル計算の西川 FAX から

西川 FAX (9.28) では、志村・中野らの固有値問題のプログラムはすごいと評価を頂いた(文献 3)。しかし、「値を求める事ばかり(数学の問題に集中)」で、何故、固有値が必要かの話題が少ないので、「あまり実感が湧かぬ！」とのコメントも聞くとの付言があった。なるほど！（我らは Iverson 大先生の忠実な弟子であり過ぎたかな？）もっとも、志村氏の狙いは、「数年来の固有値問題の愛好家の為に、一球を投じたのであって、中野は、その剛速球を打ち返したつもりなのだ。即ち、固有値問題とは何ぞやの解説の気持ちは薄いのだ。申し訳ないが……。固有値問題は、我らの間では、既に散々御馴染みの問題なのです。」

が、しかし、御親切なる我が西川会長の FAX (文献 4) は曰く「昔の量子化学の本(文献 5) を引っ張り出して、ベンゼン BZ (C_6H_6) やクロルベンゼン CLBZ (C_6H_5Cl) の分子軌道計算をやり直して見た。かつては、FORTRAN でのヤコビ法で、同じ値を出すのに大変苦勞をしたものだったが、今回の J 言語での計算法では、あっと言う間に出来たので・・」と。

我ら計算派も、多少のお役には立ったらしい！

話題をクリアにする為に、西川の提案を紹介しておく。

● NB. 米沢貞次郎著「量子化学入門(上)」 (p.57 が正しいかな?)

・ベンゼンのデータ (ヒュッケル近似の行列)

```
BZ1 =: 0 1 0 0 0 1
BZ2 =: 1 0 1 0 0 0
BZ3 =: 0 1 0 1 0 0
BZ4 =: 0 0 1 0 1 0
BZ5 =: 0 0 0 1 0 1
BZ6 =: 1 0 0 0 1 0
```

```
BZ =: BZ1, BZ2, BZ3, BZ4, BZ5, : BZ6
```

・演算 (固有値、固有ベクトル) 命令: (計算例は中野が自己の J 言語関数で)

```
ZBZ=. nchar_evec BZ
```

所要時間: 僅々 0.0026 sec

・結果:

```
7j4 ": L:0 /: ~ |: ZBZ
```

固有値

固有ベクトル

	_2.0000	_6.0000	6.0000	_6.0000	6.0000	_6.0000 6.0000
		6.0000	_6.0000	6.0000	_6.0000	6.0000_6.0000
		_6.0000	6.0000	_6.0000	6.0000	_6.0000 6.0000
		6.0000	_6.0000	6.0000	_6.0000	6.0000_6.0000
		_6.0000	6.0000	_6.0000	6.0000	_6.0000 6.0000
		6.0000	_6.0000	6.0000	_6.0000	6.0000_6.0000
	_1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000 0.0000
		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000 0.0000
		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000 0.0000
		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000 0.0000
		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000 0.0000
		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000 0.0000
	_1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000 0.0000
		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000 0.0000
		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000 0.0000
		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000 0.0000
		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000 0.0000
		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000 0.0000
	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000 0.0000
		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000 0.0000
		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000 0.0000
		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000 0.0000
		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000 0.0000
		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000 0.0000
	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000 0.0000
		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000 0.0000
		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000 0.0000
		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000 0.0000
		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000 0.0000
		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000 0.0000
	2.0000	6.0000	6.0000	6.0000	6.0000	6.0000 6.0000
		6.0000	6.0000	6.0000	6.0000	6.0000 6.0000
		6.0000	6.0000	6.0000	6.0000	6.0000 6.0000
		6.0000	6.0000	6.0000	6.0000	6.0000 6.0000
		6.0000	6.0000	6.0000	6.0000	6.0000 6.0000
		6.0000	6.0000	6.0000	6.0000	6.0000 6.0000

結果の ゼロ 0 の羅列は、書式 7j4 など小数点以下を多桁に

しても、結果は同じ！ これは、重大な話である。

これが、使用した仮称「中野関数 nchar_evec」のエラーで無い事

を確かめる為に、クロロ・ベンゼンについて似たような計算をトライした。

● クロロ・ベンゼン

・ ヒュッケル行列

```
QC
1.8  0.8 0 0 0 0 0
0.8 0.18 1 0 0 0 1
0    1 0 1 0 0 0
0    0 1 0 1 0 0
0    0 0 1 0 1 0
0    0 0 0 1 0 1
0    1 0 0 0 1 0
```

・ 演算

```
ZQC=. nchar_evec QC
```

```
pfmt3 ZQC (註 pfmt3=: 7j3 ": L:0 /: ~ |:)
```

```
|_1.998| 1.000 _4.747 4.770 _4.783 4.788 _4.783 4.770|
|      | _4.747 22.536_22.644 22.709_22.731 22.709_22.644|
|      | 4.770_22.644 22.753_22.818 22.840_22.818 22.753|
|      | _4.783 22.709_22.818 22.883_22.905 22.883_22.818|
|      | 4.788_22.731 22.840_22.905 22.927_22.905 22.840|
|      | _4.783 22.709_22.818 22.883_22.905 22.883_22.818|
|      | 4.770_22.644 22.753_22.818 22.840_22.818 22.753|
|-----|
|_1.016| _0.014 0.051 _0.025 _0.026 0.051 _0.026 _0.025|
|      | 0.051 _0.179 0.087 0.091 _0.179 0.091 0.087|
|      | _0.025 0.087 _0.042 _0.044 0.087 _0.044 _0.042|
|      | _0.026 0.091 _0.044 _0.046 0.091 _0.046 _0.044|
|      | 0.051 _0.179 0.087 0.091 _0.179 0.091 0.087|
|      | _0.026 0.091 _0.044 _0.046 0.091 _0.046 _0.044|
|      | _0.025 0.087 _0.042 _0.044 0.087 _0.044 _0.042|
|-----|
|_1.000| 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000|
|      | 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000|
|      | 0.000 0.000 0.136 _0.136 0.000 0.136 _0.136|
|      | 0.000 0.000 _0.136 0.136 0.000 _0.136 0.136|
|      | 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000|
|      | 0.000 0.000 0.136 _0.136 0.000 0.136 _0.136|
|      | 0.000 0.000 _0.136 0.136 0.000 _0.136 0.136|
|-----|
|0.844| _0.372 0.444 0.296 _0.194 _0.460 _0.194 0.296|
|      | 0.444 _0.531 _0.354 0.232 0.550 0.232 _0.354|
```

	0.296	_0.354	_0.236	0.155	0.367	0.155	_0.236
	_0.194	0.232	0.155	_0.101	_0.240	_0.101	0.155
	_0.460	0.550	0.367	_0.240	_0.569	_0.240	0.367
	_0.194	0.232	0.155	_0.101	_0.240	_0.101	0.155
	0.296	_0.354	_0.236	0.155	0.367	0.155	_0.236
1.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	0.000	0.000	0.496	0.496	0.000	_0.496	_0.496
	0.000	0.000	0.496	0.496	0.000	_0.496	_0.496
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	0.000	0.000	_0.496	_0.496	0.000	0.496	0.496
	0.000	0.000	_0.496	_0.496	0.000	0.496	0.496
1.755	_4.033	0.229	1.793	2.917	3.326	2.917	1.793
	0.229	_0.013	_0.102	_0.166	_0.189	_0.166	_0.102
	1.793	_0.102	_0.798	_1.297	_1.479	_1.297	_0.798
	2.917	_0.166	_1.297	_2.111	_2.406	_2.111	_1.297
	3.326	_0.189	_1.479	_2.406	_2.743	_2.406	_1.479
	2.917	_0.166	_1.297	_2.111	_2.406	_2.111	_1.297
	1.793	_0.102	_0.798	_1.297	_1.479	_1.297	_0.798
2.395	33.393	24.846	14.163	9.077	7.579	9.077	14.163
	24.846	18.487	10.538	6.754	5.640	6.754	10.538
	14.163	10.538	6.007	3.850	3.215	3.850	6.007
	9.077	6.754	3.850	2.468	2.060	2.468	3.850
	7.579	5.640	3.215	2.060	1.720	2.060	3.215
	9.077	6.754	3.850	2.468	2.060	2.468	3.850
	14.163	10.538	6.007	3.850	3.215	3.850	6.007

どうも、中野関数は、まともらしい！（以上）

2. 西川計算とのやりとり(その1)

中野 FAX(文献7): 「量子化学関係、私も追試。面白い体験に多謝！

ただし、ベンゼンの場合に、固有値が ± 1 に対応する 4 つ固有ベクトルが

全てゼロとは驚きました。これは固有値に重複(縮退 degeneracy,

die Entartung)がある為ですかね？ 米沢貞次郎先生の原著の該当箇所は

如何になっておりますか？

西川の返信 FAX(文献8): 「うかつでした。ベンゼンに関しては、実は、固有

ベクトル(固有関数)の計算はありません。原著では、永年方程式を解いて、

固有値だけを求めています。(中野註:これは西川会長の誤解らしい?)

固有値に縮重がある場合は、その後の計算処理がやっかいですね。

従来のヤコブ法では、どうなるのでしょうか? 提案します。」

● ヤコブ法 での計算(中野):

固有値問題の Jakobi 法の常識では演算対象は「実対称行列に限定」される。

幸い、ベンゼンの場合は、その条件の合うので、早速、計算してみた。

J 言語での計算では、File -> Open system -> package -> math ->

jacobi.ijs の手順で、必要な関数にたどりつける。

・ 演算 JBZ =. jacobi BZ

所要時間 0.0787 (中野関数 nchar_evec よりも 30 倍の長時間。

それでも、J 言語だから、従前の FORTRAN 時代よりは、速いのだろうか?)

・ 結果

固有値	2	1	1	_1	_1	_2
	0.408248	0.293216	0.497351	_0.485214	0.312891	_0.408248
	0.408248	_0.284111	0.502608	0.513578	0.263762	0.408248
	0.408248	_0.577326	0.00525707	_0.0283644	_0.576653	_0.408248
	0.408248	_0.293216	_0.497351	_0.485214	0.312891	0.408248
	0.408248	0.284111	_0.502607	0.513579	0.263762	_0.408248
	0.408248	0.577326	_0.00525709	_0.0283644	_0.576653	0.408248

固有ベクトルは縦列に読む。規格化されている。

両端の固有値 ±2 に対応する固有ベクトルは、適当な定数 14.7 を掛け

れば、下記の如く ± 6 になる。

★ 中野関数での計算結果と比較するように変換して見る。

関数 swingu =: <.@+&0.5 NB. move to nearest integer を用い、

< swingu 14.6969 * > 1 { JBZ とすれば、以下のようになる。

	6	4	7	_7	5	_6
	6	_4	7	8	4	6
	6	_8	0	0	_8	_6
	6	_4	_7	_7	5	6
	6	4	_7	8	4	_6
	6	8	0	0	_8	6

両端の縦列の ± 6 は前節の計算と一致するが、中間の固有値 ± 1 (縮重) の場合は、ヤコブ法ではノンゼロであって、著しく異なる固有ベクトル (固有関数) を与える。これは困った! だから、固有値問題には、解析法が多種・多様で、所謂「固有値問題分類学」が必要となるのだろう。

中野は昔から、この「分類学」を脱脚して、常に、すっきりした単独関数で処理する必要を力説して来た。それが、所謂、ルベリエ・ファデーエフ LF 法であり、今回も登場したのだ。「数学優先」の印象を与える理由であるが、狙いが、そもそも、それなのだから止むを得ない。

3. 摂動法 Perturbation の導入

縮退を解く方法として、いつも利用されるのは「摂動法」である。

一般論は後に譲り、ここでは、ベンゼン BZ の場合のみを、仮想的に僅少の摂動があるものとして、色々、テスト計算をした。一例を挙げる。

勿論、J 言語、中野関数 `nchar_evec` で計算。

テストデータ BZp22

```
0 1.01 0 0 0 1
1.01 0 1 0 0 0
0 1 0 1.02 0 0
0 0 1.02 0 1 0
0 0 0 1 0 1
1 0 0 0 1 0
```

演算

```
Z22=. nchar_evec BZp22
```

```
pfmt3 Z22 (註 pfmt3=: 7j3 " : L:0 /: ~ |:)
```

```
| _2.010| _6.111 6.151 _6.192 6.172 _6.091 6.070|
| | 6.151 _6.192 6.233 _6.213 6.131 _6.110|
| | _6.192 6.233 _6.275 6.255 _6.172 6.151|
| | 6.172 _6.213 6.255 _6.235 6.152 _6.132|
| | _6.091 6.131 _6.172 6.152 _6.071 6.050|
| | 6.070 _6.110 6.151 _6.132 6.050 _6.030|
|-----|
| _1.011| 0.044 _0.012 _0.032 0.044 _0.012 _0.032|
| | _0.012 0.003 0.009 _0.012 0.003 0.009|
| | _0.032 0.009 0.024 _0.032 0.008 0.024|
| | 0.044 _0.012 _0.032 0.044 _0.012 _0.032|
| | _0.012 0.003 0.008 _0.012 0.003 0.008|
```

		_0.032	0.009	0.024	_0.032	0.008	0.024
	_0.999	_0.003	0.012	_0.008	_0.003	0.012	_0.009
		0.012	_0.043	0.032	0.012	_0.044	0.032
		_0.008	0.032	_0.023	_0.008	0.032	_0.024
		_0.003	0.012	_0.008	_0.003	0.012	_0.009
		0.012	_0.044	0.032	0.012	_0.044	0.033
		_0.009	0.032	_0.024	_0.009	0.033	_0.024
	0.999	0.003	0.012	0.008	_0.003	_0.012	_0.009
		0.012	0.043	0.032	_0.012	_0.044	_0.032
		0.008	0.032	0.023	_0.008	_0.032	_0.024
		_0.003	_0.012	_0.008	0.003	0.012	0.009
		_0.012	_0.044	_0.032	0.012	0.044	0.033
		_0.009	_0.032	_0.024	0.009	0.033	0.024
	1.011	_0.044	_0.012	0.032	0.044	0.012	_0.032
		_0.012	_0.003	0.009	0.012	0.003	_0.009
		0.032	0.009	_0.024	_0.032	_0.008	0.024
		0.044	0.012	_0.032	_0.044	_0.012	0.032
		0.012	0.003	_0.008	_0.012	_0.003	0.008
		_0.032	_0.009	0.024	0.032	0.008	_0.024
	2.010	6.111	6.151	6.192	6.172	6.091	6.070
		6.151	6.192	6.233	6.213	6.131	6.110
		6.192	6.233	6.275	6.255	6.172	6.151
		6.172	6.213	6.255	6.235	6.152	6.132
		6.091	6.131	6.172	6.152	6.071	6.050
		6.070	6.110	6.151	6.132	6.050	6.030

ご覧の如く、兎に角、僅かの摂動的影響があれば、問題の固有ベクトルが全て、ゼロとなるが如き、悲劇は避けられる。

(もともと、固有ベクトル値は、小数点以下の値を切り捨てれば、

固有値 ± 2 以外では、ゼロに戻って仕舞うのだが。)

その点で、Jacobi 法の計算とは異なる重大な違いである。

ただし、これは、あくまで数学的な処置であるから、さらに考慮すべきであろう。その件は、いずれ述べよう。

4. 西川 とのやりとり (その 2)

2010 年のノーベル化学賞、北大の鈴木章先生、Purdue 大の根岸先生の話題で沸き立つ頃、西川会長から「ヤコービ法によるベンゼンとクロロ・ベンゼン

の固有ベクトル計算」の FAX が到来した。昔懐かしい FORTRAN プログラム

を J 言語に焼きなおして計算した西川流のものである。

ベンゼンに関しては、中野が前節に述べた如く、縮退は解けている。

めでたし、めでたし！

ただし、結果は J 言語のライブラリ関数 `Jacobi` でのベンゼンの演算結果と

多少異なる。しかし、クロロベンゼンについては、J 言語のライブラリ関数

`Jacobi` での結果(下記)と全く同じであった。

0{ZJQC 固有値

```
| 2.39524 1.75457 1 0.84409 _1 _1.0158 _1.99809 |
```

1{ZJQC 対応する固有ベクトル(縦に読む)

```
| 0.687986 _0.565626 _3.1104e_6 _0.416128 _1.75766e_5 0.162235 0.0852003 |
| 0.511901 0.0321181 3.74304e_6 0.497226 6.18548e_5 _0.571028 _0.404499 |
| 0.291797 0.251534 _0.499996 0.331558 _0.50003 0.27647 0.40644 |
| 0.187022 0.409214 _0.500004 _0.21736 0.499969 0.290189 _0.407602 |
| 0.156163 0.466457 _4.77666e_6 _0.515029 6.18704e_5 _0.571243 0.407992 |
| 0.187022 0.409215 0.499996 _0.217371 _0.500031 0.290081 _0.407605 |
| 0.291797 0.251536 0.500004 0.331547 0.49997 0.276578 0.406436 |
```

5. ある 永年方程式

西川会長からのなコメントの拠り所である米沢先生ら 5 人の大著「量子化学入門

(上)」を調べるべく、福島県立図書館から相互貸借をお願いしたものの到着するまで

色々な本を眺めた。中田宗隆氏の「量子化学 III 化学者のための数学入門 12 章」

(文献 9)は面白い。その中の「ある永年方程式」なる」記事があった。

その結果、固有ベクトル計算の「第 3 の方法」に気が付いた。

● 与データ ei83

```
1 2 0
2 3 2
0 2 1
```

・先ず、今までの 中野関数で。

```
Zei83=. nchar_avec ei83
```

```
pfmt Zei83
```

```
| _1.0 | 4.0 _4.0 4.0 |
```

		_4.0	4.0	_4.0
		4.0	_4.0	4.0

1.0		_4.0	0.0	4.0
		0.0	0.0	0.0
		4.0	0.0	_4.0

5.0		4.0	8.0	4.0
		8.0	16.0	8.0
		4.0	8.0	4.0

・上記は中田氏の教科書の回答と合致している。

NB. from nakada III p.104, p.159

NB. eigen vector 1, _1, 5 -> (1 0 _1), (1 _1 1), (1 2 1)

NB. correspd. -> (4 0 _4), (4 _4 4), (4 8 4)

・さて、別に ヤコービ法 では、

load 'c:\documents \なかの\j602-user\temp\jakob.ijs'

jacobi ei83 から

5 1 _1	0.408249	_0.707106	0.57735
	0.816497	1.24831e_6	_0.57735
	0.408247	0.707107	0.57735

[検算] 内積関数

ip =: idot=: +/ . * NB. inner product として、

与行列と、その右の固有ベクトルの内積の検算をすると

以下の如く、確かめられた。

```

・ ei83 ip 0.408249 0.816494 0.408247
2.04124 4.08247 2.04124
2.04124 4.08247 2.04124 % 5 (固有値で割る)
0.408248 0.816494 0.408248 (復旧)

```

```

・ ei83 ip _0.707106 1.24e_6 0.707107
_0.707106 0 0.707107
_0.707106 0 0.707107 % 1 (固有値で割る)
_0.707106 0 0.707107 (復旧)

```

```

・ ei83 ip 0.57735 _0.57735 0.57735
_0.57735 0.57735 _0.57735
_0.57735 0.57735 _0.57735 % _1 (固有値で割る)
0.57735 _0.57735 0.57735 (復旧)

```

★ さて 中野の新しい第3法 ★

$]e_5 = .ei_83 - (5 * u_3 = .un\ 3)$ NB. 固有値 5
 u_3 は単位行列

```
_4 2 0
2 _2 2
0 2 _4
```

$]e_1 = .ei_83 - (1 * u_3)$ NB. 固有値 1 で、

```
0 2 0
2 2 2
0 2 0
```

$]e_{_1} = .ei_83 - (_1 * u_3)$ 固有値 $_1$ で、

```
2 2 0
2 4 2
0 2 2
```

を用意する。 表示すれば

$e_5; e_1; e_{_1}$

$_4$	2	0	0	2	0	2	2	0
2	$_2$	2	2	2	2	2	4	2
0	2	$_4$	0	2	0	0	2	2

さて、3つの行列、 e_5 と e_1 と $e_{_1}$ の積は ゼロ行列。

```
e5 ip e1 ip e_1
0 0 0
0 0 0
0 0 0
```

・固有値 $_1$ 以外の行列の積は

```
e5 ip e1 ip u3
4 _4 4
_4 _4 _4
4 _4 4
```

これは、固有値 $_1$ に対応の固有ベクトルを与える。

・固有値 1 以外の行列の積は

```
e5 ip u3 ip e_1
_4 0 4
0 0 0
4 0 _4
```

これは、固有値 1 に対応の固有ベクトルを与える。

・固有値 5 以外の行列の積は

```
u3 ip e1 ip e_1
4 8 4
8 16 8
```

4 8 4

これは、固有値 5 に対応の固有ベクトルを与える。

即ち、定数 4 で割れば下記の関係を得る。

e_1: 1 1 1
 e1: 1 0 1
 e5: 1 2 1

これは、固有ベクトルの簡単な新しい計算法と考えられよう！

5. 中野の新法による ベンゼン の固有ベクトル計算 (その 1)

西川会長からの有益なコメントの拠り所である米沢先生ら 5 人の「量子化学入門 (上)」を調べるべく、福島県立図書館に相互貸借を依頼したものが、最近 (10.15) 到来した。今までの西川 FAX 情報と諸所、食い違うので、多少は驚いた。

1) ベンゼン BZ の固有ベクトル計算が、実はちゃんと掲載されている。 p. 69

2) クロロ・ベンゼン QC の固有ベクトル計算の掲載は無い。ナフタレン とブタジエン については掲載がある。

・ ベンゼンの固有値は 2, 1, 1, -1, -1, -2 の 6 種。

・ 各固有値に対応して用意すべき行列 は 4 種:

6 次の単位行列を u6 とし、 BZ を 下記として、

0	1	0	0	0	1
1	0	1	0	0	0
0	1	0	1	0	0
0	0	1	0	1	0
0	0	0	1	0	1
1	0	0	0	1	0

● そこで、これを 中野の新法で逐次、トライして見よう。

BZ2=. BZ - (2*u6)、 BZ1=. BZ - (1*u6)、

BZ_1 =. BZ - (-1*u6)、 BZ_2=. BZ - (-2*u6) とする。

・ 行列の内積を、固有値 2 に対応する行列を除いて計算する。

BZ_2 ip BZ1 ip BZ1 ip BZ_1 ip BZ_1 の 5 ケの内積から、結果は

6	6	6	6	6	6
6	6	6	6	6	6
6	6	6	6	6	6
6	6	6	6	6	6
6	6	6	6	6	6
6	6	6	6	6	6
6	6	6	6	6	6

これは、なんと 固有値 2 に対応する固有ベクトルである。

	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000
	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000
	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000
	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000
	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000
	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000

これは、今までに何度も見た固有ベクトルの表である。

このようにして、固有ベクトル計算は全く簡単になった。

即ち、固有値がわかれば、その後は、対応する行列以外の行列の組み合わせ

の内積から、固有ベクトルが簡単に判る次第である。

また、更に判った事は、固有値が重複する時には、固有ベクトルは、なんと、ゼロ・ベクトルになる事がある。

これは、計算が簡単であると云う以外に、兎に角面白い知見である。

この発見を報告して置く。

6. 中野新法(その2) プログラム N_evec

前節の計算をプログラム化したものを示そう。

```

N_evec=: 3 : 0

yi=. LF0 y
wr ;/ yi
ny=. # yi
uy =. un ny
i=.0
alwk=. < uy
while. i<ny do.
wi0=.(y - (i{yi)*uy)
alwk =. alwk ,"1 < wi0

```

```

i=.i+1
end.
lawk=. |. }.alwk
ns=. (ny-1) sample ny
j=.0
while. j < # ns do.
wr < j{yi
wr pfmt3 < ip/>(j{ns){lawk
j=.j+1
end.
' '
)

```

補助関数類は末尾(文献の後)に示して置く。

● 計算例 クロロベンゼン QC (第1節後段と比較されよ)。

N_evec QC

```

|-----|
| 2.39524 | _1.99809 | 1.75457 | _1.0158 | 1 | _1 | 0.84409 |
|-----|

```

(上は固有値。下は固有値と対応の固有ベクトル。)

```

|-----|
| 2.39524 |
|-----|

```

```

|-----|
| 33.393 24.846 14.163 9.077 7.579 9.077 14.163 |
| 24.846 18.487 10.538 6.754 5.640 6.754 10.538 |
| 14.163 10.538 6.007 3.850 3.215 3.850 6.007 |
| 9.077 6.754 3.850 2.468 2.060 2.468 3.850 |
| 7.579 5.640 3.215 2.060 1.720 2.060 3.215 |
| 9.077 6.754 3.850 2.468 2.060 2.468 3.850 |
| 14.163 10.538 6.007 3.850 3.215 3.850 6.007 |
|-----|

```

```

|-----|
| _1.99809 |
|-----|

```

```

|-----|
| 1.000 _4.747 4.770 _4.783 4.788 _4.783 4.770 |
| _4.747 22.536 _22.644 22.709 _22.731 22.709 _22.644 |
| 4.770 _22.644 22.753 _22.818 22.840 _22.818 22.753 |
| _4.783 22.709 _22.818 22.883 _22.905 22.883 _22.818 |
| 4.788 _22.731 22.840 _22.905 22.927 _22.905 22.840 |
| _4.783 22.709 _22.818 22.883 _22.905 22.883 _22.818 |
| 4.770 _22.644 22.753 _22.818 22.840 _22.818 22.753 |
|-----|

```

```

|-----|
| 1.75457 |
|-----|

```

```

|-----|

```

	_4.033	0.229	1.793	2.917	3.326	2.917	1.793	
	0.229	_0.013	_0.102	_0.166	_0.189	_0.166	_0.102	
	1.793	_0.102	_0.798	_1.297	_1.479	_1.297	_0.798	
	2.917	_0.166	_1.297	_2.111	_2.406	_2.111	_1.297	
	3.326	_0.189	_1.479	_2.406	_2.743	_2.406	_1.479	
	2.917	_0.166	_1.297	_2.111	_2.406	_2.111	_1.297	
	1.793	_0.102	_0.798	_1.297	_1.479	_1.297	_0.798	

|_1.0158|

	_0.014	0.051	_0.025	_0.026	0.051	_0.026	_0.025	
	0.051	_0.179	0.087	0.091	_0.179	0.091	0.087	
	_0.025	0.087	_0.042	_0.044	0.087	_0.044	_0.042	
	_0.026	0.091	_0.044	_0.046	0.091	_0.046	_0.044	
	0.051	_0.179	0.087	0.091	_0.179	0.091	0.087	
	_0.026	0.091	_0.044	_0.046	0.091	_0.046	_0.044	
	_0.025	0.087	_0.042	_0.044	0.087	_0.044	_0.042	

|1|

	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
	0.000	0.000	0.496	0.496	0.000	_0.496	_0.496	
	0.000	0.000	0.496	0.496	0.000	_0.496	_0.496	
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
	0.000	0.000	_0.496	_0.496	0.000	0.496	0.496	
	0.000	0.000	_0.496	_0.496	0.000	0.496	0.496	

|_1|

	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
	0.000	0.000	0.136	_0.136	0.000	0.136	_0.136	
	0.000	0.000	_0.136	0.136	0.000	_0.136	0.136	
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
	0.000	0.000	0.136	_0.136	0.000	0.136	_0.136	
	0.000	0.000	_0.136	0.136	0.000	_0.136	0.136	

|0.84409|

	_0.372	0.444	0.296	_0.194	_0.460	_0.194	0.296	
	0.444	_0.531	_0.354	0.232	0.550	0.232	_0.354	
	0.296	_0.354	_0.236	0.155	0.367	0.155	_0.236	

	_0.194	0.232	0.155	_0.101	_0.240	_0.101	0.155	
	_0.460	0.550	0.367	_0.240	_0.569	_0.240	0.367	
	_0.194	0.232	0.155	_0.101	_0.240	_0.101	0.155	
	0.296	_0.354	_0.236	0.155	0.367	0.155	_0.236	

第1節後段との一致は良い。

7. む す び

取り敢えずの報告とせざるを得なかった。

でも、面白く発展しつつあるのは嬉しい。

兎2に角、BZ ベンゼンは曲者なのだ！

と、書いた後に、さらに、水 H₂O 分子の回転の場合に、ベンゼンと似たことがある事にも気がついた(文献9)。短兵急な理解(早呑み込み)は禁物らしいけれども！？

まー、面白いことになりつつある。以下、次号。

文 献

1) 志村正人:「マトリックスの数学と数値計算(1):行列式と行列の

固有値」 JAPLA 夏季合宿 2010.8月3日報告 pp.47

2) 中野嘉弘:「固有ベクトル計算法 志村論文の理解の為に」

JAPLA 2010.9.25 pp. 11

3) 西川利男:「nchar_evec 関数で、3~4次の行列で、固有ベクトル計算

例題のトレース」しました。 FAX (2010.9.27 11.32)

4) 西川利男:「量子化学計算: ベンゼン BZ と クロロベンゼン QC の

分子軌道の固有ベクトル計算」を 志村・中野関数でトライした。

FAX(2010.9.28 14.56)

5) 参考書:米沢貞次郎「量子化学入門(上)」化学同人社、1983.4刊 \3,500、

p.50 , p.59。(このページ数は不確かかも?)

なお、「同(下)」は1983.10刊 \4,300。

5a) 中野註: 詳しくは 米沢貞次郎・永田親義・加藤博史・今村 詮・

諸熊けい治「三訂 量子化学入門(上)」化学同人、第3版第2刷 1984.5.10、
「同 (下)」同、第3版第1刷 1983.10.1、\4,600

上記の米沢・永田・加藤・今村・諸熊「三訂 量子化学入門

(上) 1984.5 刊 では p.57 (2.22) に ベンゼンの永年方程式あり。

p.69 に固有ベクトルの計算結果あり。

クロロベンゼンの記述は、残念ながら見えない。

6) 志村正人:「マトリックスの数学と数値計算(2):行列の変換」

JAPLA 2010.9月25日報告 pp.40

7) 中野嘉弘:FAX「ベンゼンの固有ベクトル中、固有値が ± 1 に対応する

4 つが全てゼロであるのは何故か? この縮退は、摂動もどきを加えて、
解くことが出来た。」2010.9.28 午後、-> 西川会長宛て FAX。

8) 西川利男: 返 FAX 「量子化学計算(米沢氏)では:クロロベンゼン では
固有関数を求めているが、ベンゼンでは、永年方程式から固有値を求めるのみ
で、固有関数(固有ベクトル)は計算していない(中野註:事実は逆で、これは
西川の誤解らしい!?)。 縮退しているので難物らしい。

種本:A.Steinwieser " Molecular Orbital Theory for Organic Chemists"

John Wiley (1961) は M.O. のデータ集である。

9) 中田宗隆「量子化学 III 化学者のための数学入門 12 章」東京化学同人(東京都

文京区、単なる化学同人社は京都市山科区)、2005.10.1、\2400。

p.104, p.159、pp.128-129 。

● 補助関数

LF0=: >@{:@p.@charn0

charn0 =: 3 : 0

In=. =@i.n=. # y

X=.In

i=.0

```

p=.1
for_k. >: i.n do.
X =. y + / . * X

trX =. +/(<0 1)|:X

pk=.-k%~trX
p=.p,pk
X=.X+ pk * In
i=.i + 1
end.
|.p
)

un=: 3 : '@i.y' NB. unit matrix

pfmt3 =: 3 : '7j3 ": L:0 /: ~ |: y'

sample=: 3 : 0
:
~./:"1~(i.x){"1 plist y
)
plist=:i.@!A.i.

```

(中野稿 終わり)