# 分子の基準座標：固有値と固有ベクトル


谷村吉隆

*京都大学理学研究科化学専攻*

*http:theochem.kuchem.kyoto-u.ac.jp*

TA: 岩元佑樹

*iwamoto.y@kuchem.kyoto-u.ac.jp*

# 固有値と固有ベクトル

$$\mathbf{A}\mathbf{q}_n = \alpha_n \mathbf{q}_n$$

$$\mathbf{q}_n \qquad\qquad \alpha_n$$

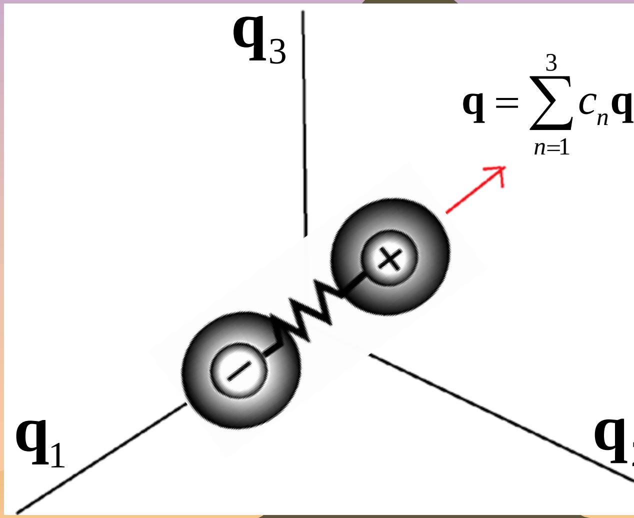
**n番目の固有ベクトル**　　**n番目の固有値**

**任意のベクトルは固有ベクトルの和（N次元）**

$$\mathbf{q} = \sum_{n=1}^{N} c_n \mathbf{q}_n$$

**運動も記述可**

$$\mathbf{q}(t) = \sum_{n=1}^{N} c_n(t)\mathbf{q}_n$$




**どんな基底になるかはAの形による。**

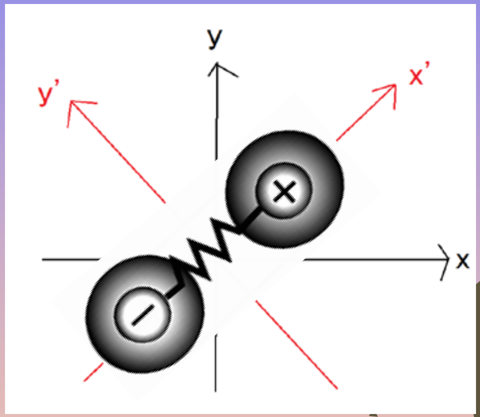
# 固有値と固有ベクトル

$$\mathbf{A}\mathbf{q}_n = \alpha_n \mathbf{q}_n$$

n番目の固有値　n番目の固有ベクトル

## 例：回転行列

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{bmatrix}$$

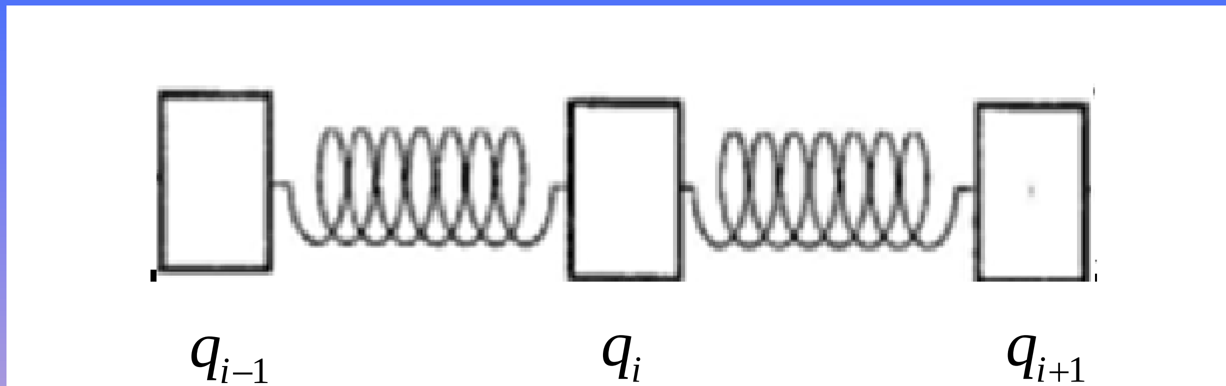



以下の固有値、固有ベクトルが上記関係式を満たすことを確かめよ

$$a_1 = \cos\theta - i\sin\theta \quad \mathbf{q}_1 = \begin{bmatrix} i \\ 1 \end{bmatrix}$$

$$a_2 = \cos\theta + i\sin\theta \quad \mathbf{q}_2 = \begin{bmatrix} 1 \\ i \end{bmatrix}$$

# 連結バネ系の固有値と固有ベクトル

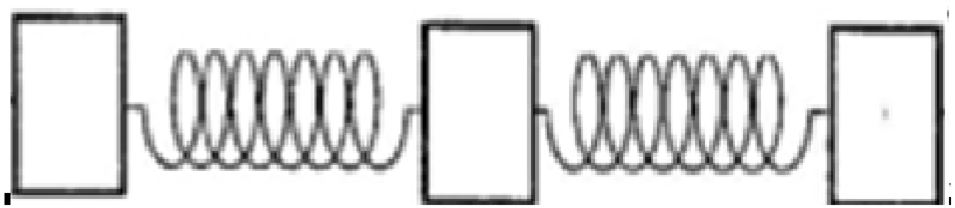



$$m\frac{\partial^2 q_i}{\partial t^2} = -k\left(q_i - q_{i-1}\right) + k\left(q_{i+1} - q_i\right)$$

$$m\frac{\partial^2 q_{i-1}}{\partial t^2} = k\left(q_i - q_{i-1}\right)$$

$$m\frac{\partial^2 q_{i+1}}{\partial t^2} = -k\left(q_{i+1} - q_i\right)$$

# 運動方程式の行列表示




$$m\frac{\partial^2}{\partial t^2}\begin{bmatrix} q_{i-1} \\ q_i \\ q_{i+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -k & k & 0 \\ k & -2k & k \\ 0 & k & -k \end{bmatrix}\begin{bmatrix} q_{i-1} \\ q_i \\ q_{i+1} \end{bmatrix}$$

# 固有値と固有ベクトル

**仮に行列の固有値と固有ベクトルが求まったとすると （n=1~3）**

$$\begin{bmatrix} -k & k & 0 \\ k & -2k & k \\ 0 & k & -k \end{bmatrix} \mathbf{q}_n = \alpha_n \mathbf{q}_n \qquad \left( \mathbf{q}_n = \begin{bmatrix} q'_n \\ q''_n \\ q'''_n \end{bmatrix} \right)$$

**個々の固有ベクトルに対して、運動方程式の解は**

$$m \frac{\partial^2}{\partial t^2} f(t) \mathbf{q}_n = \alpha_n f(t) \mathbf{q}_n$$

**より**

$$\mathbf{q}_n(t) = \left[ \sin(\omega_n t) + \cos(\omega_n t) \right] \mathbf{q}_n$$

**ここで** $\omega_n = \sqrt{-\dfrac{\alpha_n}{m}}$

**よって、任意の解は**

$$\mathbf{q}(t) = \sum_{n=1}^{3} c_n \left[ \sin(\omega_n t) + \cos(\omega_n t) \right] \mathbf{q}_n$$

# Pythonで求める固有値と固有ベクトル

```
import numpy as np
from numpy import linalg as la
N = 3
M = np.zeros((N,N))

M[0][0] = -1
M[0][1] = 1
for val in range(1 , N-1):
        M[val][val-1] = 1
        M[val][val] = -2
        M[val][val+1] = 1

M[N-1][N-2] = 1
M[N-1][N-1] = -1

eg , vt = la.eigh(M)
print(M)
print("eigenvalue")
print(eg)
print("eigenvevtor")
print(vt.T)
```

←結合している振動子の数を指定

←行列Mの大きさを指定（N行N列）

←端の行列要素を定義（0,0）,(0,1)要素　以下、*k*=1とする

←三重対角行列の成分を1~N-1のループで設定
（N,N-1）,(N,N),(N,N+1)

←端の行列要素を定義（N-1,N-2）,(N-1,N-1)要素

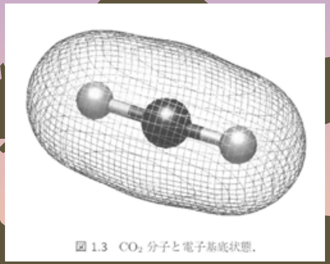
←入力した行列の表示

←固有値の出力表示

←固有ベクトルの出力表示

# 結果

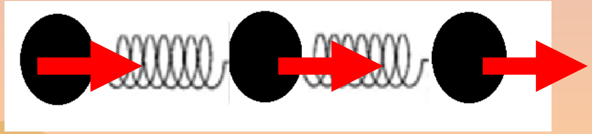
[[-1. 1. 0.]
 [ 1. -2. 1.]
 [ 0. 1. -1.]]  ←入力した3行3列の行列の表示
eigenvalue
[ -3.00000000e+00 -1.00000000e+00 -9.99658224e-17]  ←固有値
eigenvevtor
[[ -4.08248290e-01 8.16496581e-01 -4.08248290e-01]
[ -7.07106781e-01 9.71445147e-17 7.07106781e-01]  ←固有ベクトル
[ 5.77350269e-01 5.77350269e-01 5.77350269e-01]]



**対称伸縮** $\omega_1 = \sqrt{3}$

**反対称伸縮** $\omega_2 = 1$

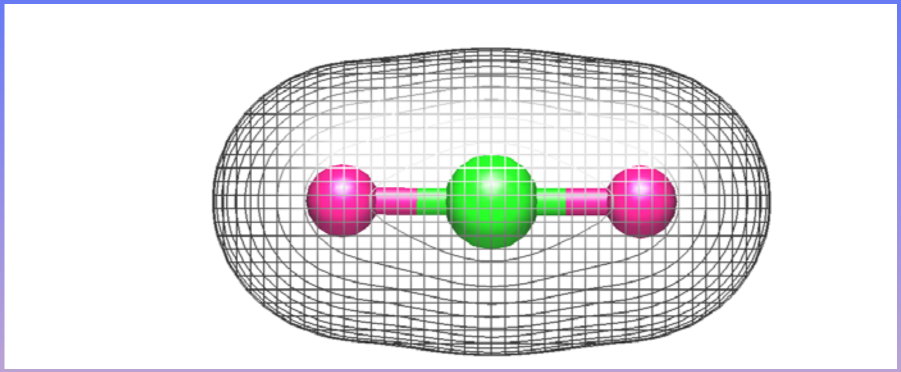
**並進** $\omega_3 = 0$



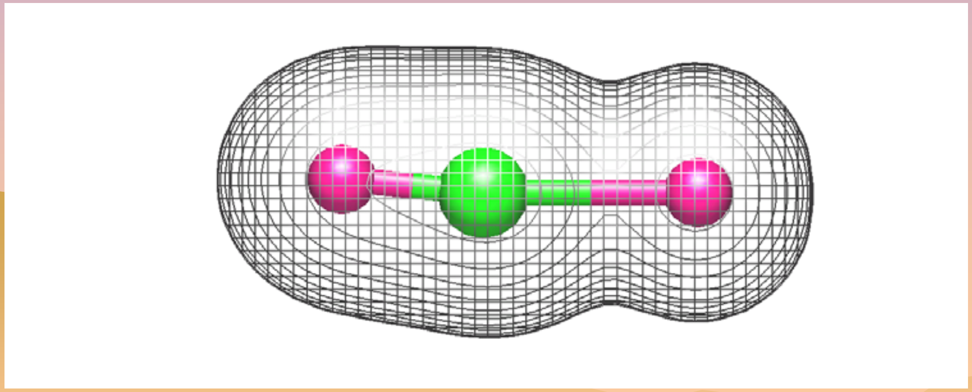
**任意の解は** $$\mathbf{q}(t) = \sum_{n=1}^{3} c_n \sin\left(\omega_n t\right) \mathbf{q}_n$$

# 二酸化炭素の振動モード

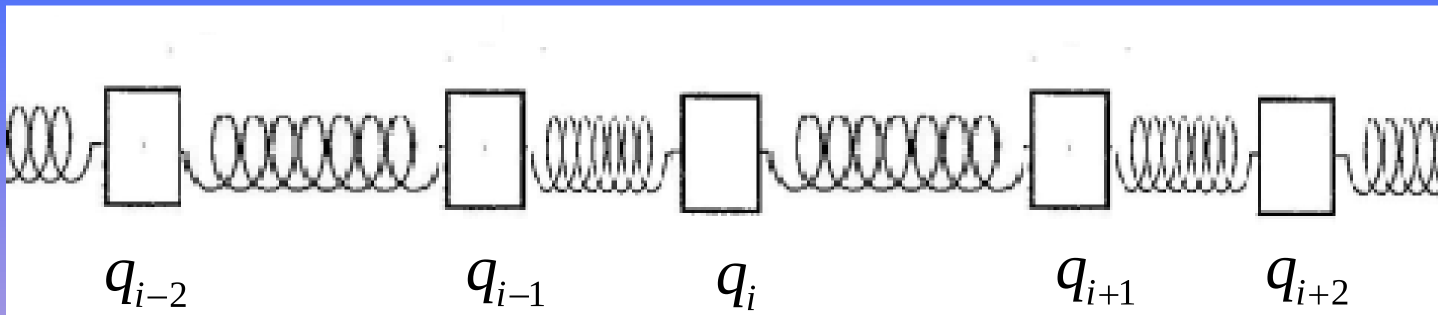
**対称伸縮**



**反対称伸縮**



# バネを増やすと？




$$m\frac{\partial^2 q_{i-1}}{\partial t^2} = -k\left(q_{i-1} - q_{i-2}\right) + k\left(q_i - q_{i-1}\right)$$

$$m\frac{\partial^2 q_i}{\partial t^2} = -k\left(q_i - q_{i-1}\right) + k\left(q_{i+1} - q_i\right)$$

$$\vdots \qquad \vdots \qquad \vdots \qquad \vdots \qquad \vdots$$

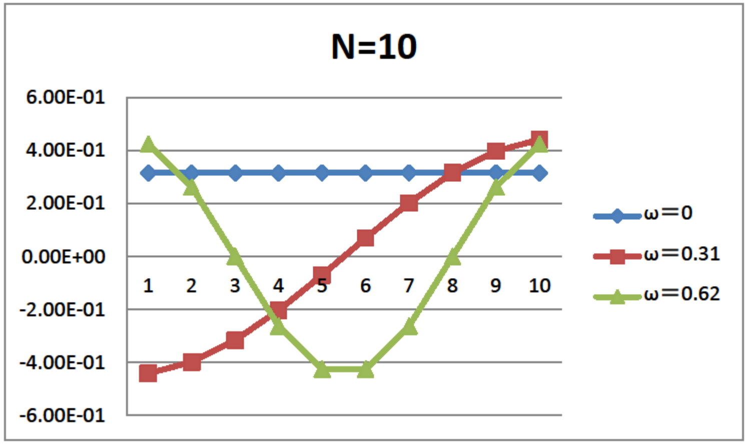
# レポート問題

```
import numpy as np
from numpy import linalg as la

N = 10

M = np.zeros((N,N))
M[0][0] = -1
M[0][1] = 1
for val in range(1 , N-1):
        M[val][val-1] = 1
        M[val][val] = -2
        M[val][val+1] = 1

M[N-1][N-2] = 1
M[N-1][N-1] = -1
eg , vt = la.eigh(M)
print(M)
print("eigenvalue")
print(eg)
print("eigenvevtor")
print(vt.T)
```

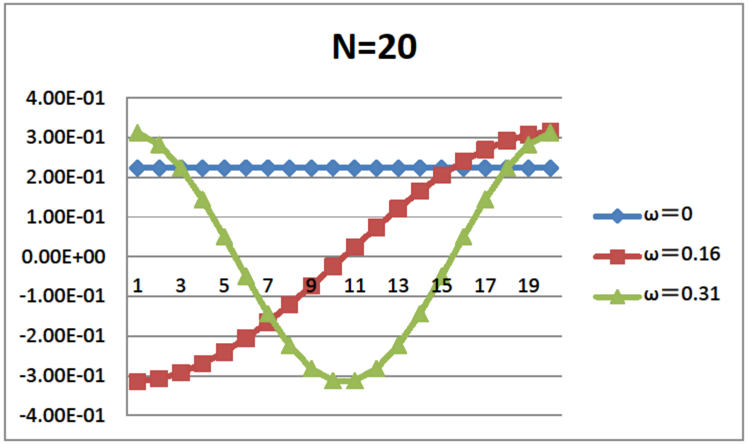
←結合している振動子の数を10に増やす

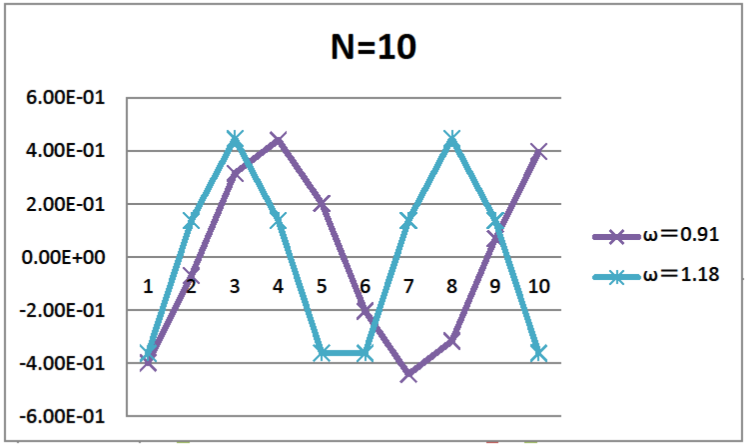
**N=10 の場合について固有振動数 $\omega_n = \sqrt{-\frac{\alpha_n}{m}}$ の小さい順に固有関数を5つプロットせよ**

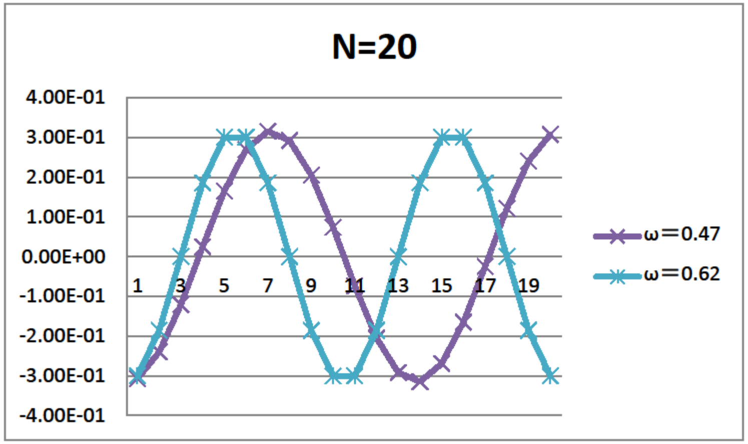
# Nが大きくなると三角関数に近づいていく。




$$\mathbf{q}_n \sim \sin(nq+\theta_n)$$



# 波動方程式

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} f(q,t) = c^2 \frac{\partial^2}{\partial q^2} f(q,t)$$

解の形

$$f(q,t) = A\sin\left(\omega t \pm kq\right) + B\cos\left(\omega t \pm kq\right)$$

$$= A\sin(\omega t)\cos(kq) \pm A\cos(\omega t)\sin(kq)$$

$$+B\cos(\omega t)\cos(kq) \mp B\sin(\omega t)\sin(kq)$$

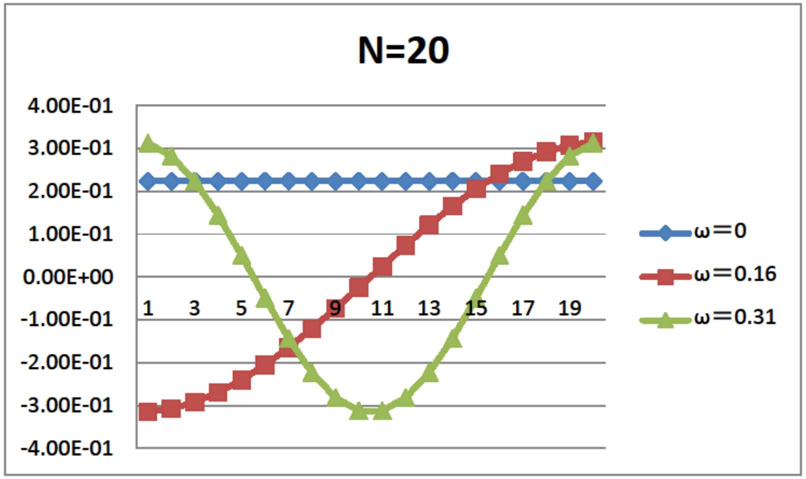
$$\propto \left[\sin(\omega t) + \cos(\omega t)\right]\sin(kq + \theta)$$

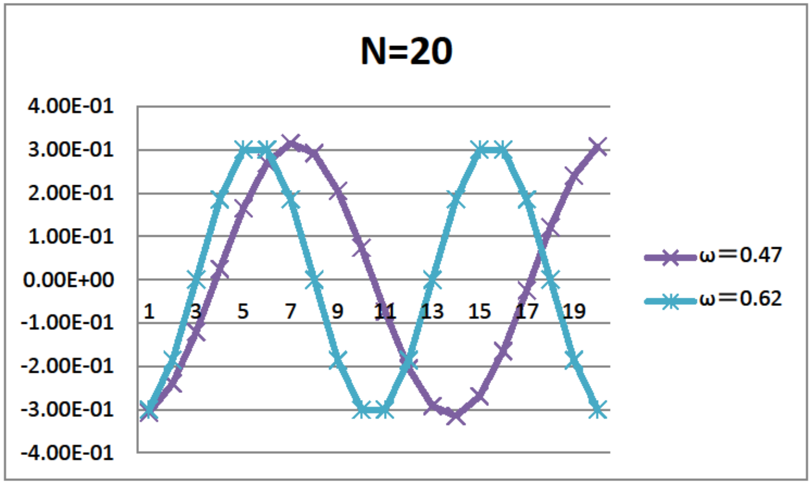
連続バネの連立微分方程式の固有ベクトルによる解

$$\mathbf{q}(t) = \sum_{n=1}^{3} c_n \left[\sin\left(\omega_n t\right) + \cos\left(\omega_n t\right)\right]\mathbf{q}_n$$

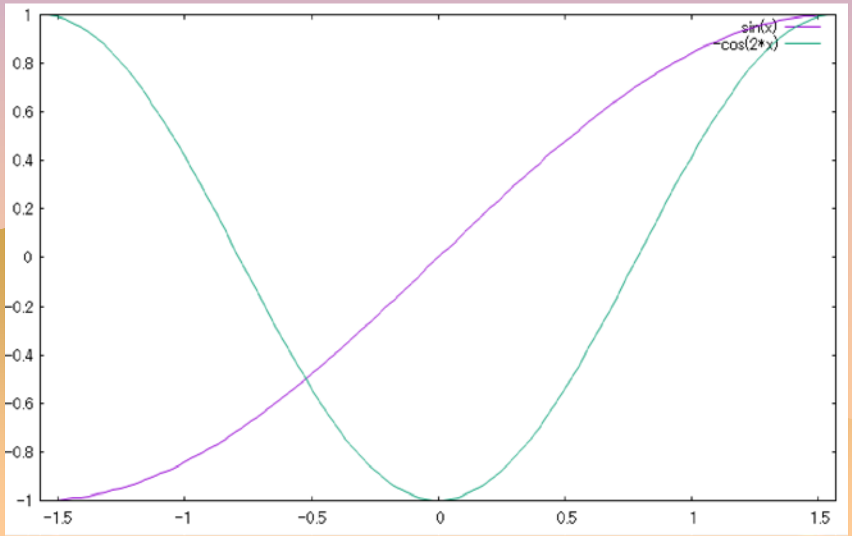
$$\mathbf{q}_n \sim \sin(nq + \theta_n)$$

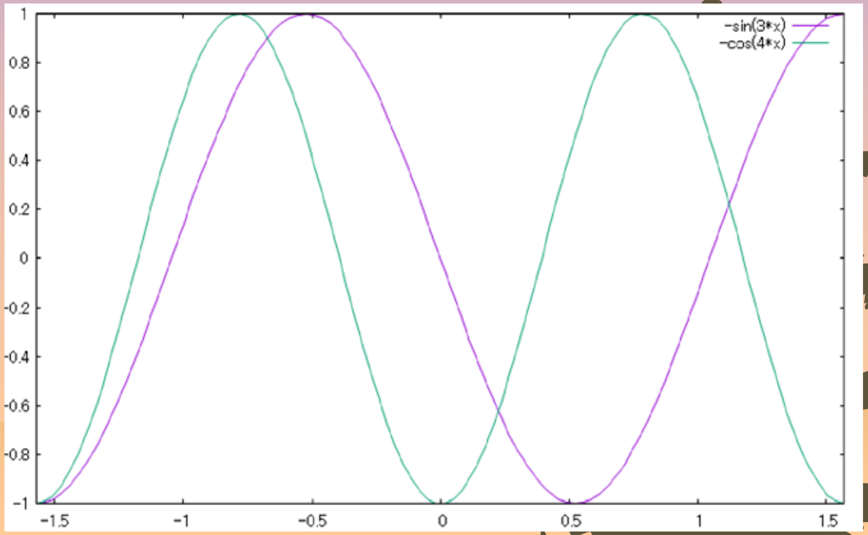
$$\mathbf{q}_n \sim \sin(nq + \theta_n)$$



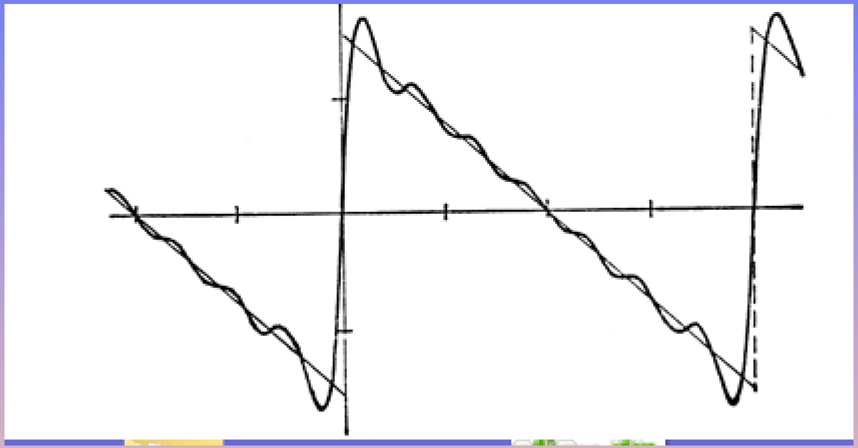

$$f(q) \propto \sin(kq + \theta)$$



# フーリエ変換⇔固有ベクトル展開

**任意の関数はsin　と cos 関数で展開　⇔　任意の関数は固有ベクトルの和**



$$\sum \frac{\sin nq}{n} \quad \Leftrightarrow \quad \mathbf{q} = \sum_{n=1}^{N} c_n \mathbf{q}_n$$