

1. Znajdź macierz odwrotną do:

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix}.$$

Rozwiązanie.

Macierz odwrotna jest równa transponowanej macierzy dopełnień algebraicznych podzielonej przez wyznacznik macierzy $\mathbf{A}$, czyli

$$\mathbf{A}^{-1} = (\mathbf{A}_D)^T / \det(\mathbf{A}).$$

Macierz dopełnień algebraicznych jest równa:

$$\mathbf{A}_D = \begin{bmatrix} d & -c \\ -b & a \end{bmatrix},$$

Wyznacznik wynosi $\det(\mathbf{A}) = ad - bc$.

Zatem po transponowaniu mamy ostatecznie:

$$\mathbf{A}^{-1} = \frac{1}{ad - bc} \begin{bmatrix} d & -b \\ -c & a \end{bmatrix}.$$

Sprawdźmy, że $\mathbf{A}^{-1}\mathbf{A} = \mathbf{I}$.

$$\text{Mamy: } \mathbf{A}^{-1}\mathbf{A} = \frac{1}{ad - bc} \begin{bmatrix} d & -b \\ -c & a \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix} = \frac{1}{ad - bc} \begin{bmatrix} da - bc & db - bd \\ -ca + ac & -cb + ad \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

2. a) Znajdź wartości i wektory własne macierzy

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

b) Sprawdź, że wyznaczone wektory własne są ortogonalne.

c) Spróbuj zastosować metodę Jacobiego do wyzerowania elementów pozadiagonalnych i zobacz, czy dostałeś identyczne wartości własne, co w punkcie a).

Rozwiązanie.

a) Wielomian charakterystyczny naszej macierzy otrzymamy obliczając wyznacznik macierzy

$$\begin{bmatrix} 1-\lambda & 0 & 1 \\ 0 & 1-\lambda & 0 \\ 1 & 0 & 1-\lambda \end{bmatrix}.$$

Po rozwinięciu wyznacznika otrzymujemy

$$(1-\lambda)^3 - (1-\lambda) = (1-\lambda)(1-2\lambda-\lambda^2-1) = -\lambda(1-\lambda)(2-\lambda)$$

Widać stąd, że pierwiastki tego wielomianu to:

$$\lambda_1 = 0, \lambda_2 = 1 \text{ i } \lambda_3 = 2.$$

Odpowiadające im wektory własne możemy wyznaczyć podstawiając kolejne wartości λ do

$$\mathbf{A}\mathbf{x} = \lambda\mathbf{x}$$

i rozwiązując otrzymane układy równań w celu znalezienia składowych wektora.

Dla $\lambda_1 = 0$ dostajemy:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix} = 0 \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix},$$

czyli

$$\begin{cases} x_1 + x_3 = 0 \\ x_2 = 0 \\ x_1 + x_3 = 0 \end{cases}$$

Zatem $x_3 = -x_1$ i $x_2 = 0$. Możemy zatem wybrać wektor

$$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{bmatrix} \text{ a po unormowaniu } \begin{bmatrix} 1/\sqrt{2} \\ 0 \\ -1/\sqrt{2} \end{bmatrix}.$$

Analogicznie dla $\lambda_2 = 1$ mamy

$$\begin{cases} x_1 + x_3 = x_1 \\ x_2 = x_2 \\ x_1 + x_3 = x_3 \end{cases}.$$

Musi być zatem $x_1 = x_3 = 0$ a x_2 możemy wybrać dowolnie, np.

$$\begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}.$$

Dla $\lambda_3 = 2$

$$\begin{cases} x_1 + x_3 = 2x_1 \\ x_2 = 2x_2 \\ x_1 + x_3 = 2x_3 \end{cases}$$

Skąd $x_2 = 0$, $x_1 = x_3$, np.

$$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \text{ a po unormowaniu } \begin{bmatrix} 1/\sqrt{2} \\ 0 \\ 1/\sqrt{2} \end{bmatrix}.$$

Wykonując mnożenie macierzy $\mathbf{A}$ przez wyznaczone wektory można sprawdzić, że są one rzeczywiście wektorami własnymi odpowiadającymi wyznaczonym wartościom własnym.

b) Iloczynы skalarne tych wektorów są równe (uwaga: teraz indeks numeruje wektory):

$$\mathbf{x}_1 \cdot \mathbf{x}_2 = 1/\sqrt{2} \cdot 0 + 0 \cdot 1 - 1/\sqrt{2} \cdot 0 = 0$$

$$\mathbf{x}_2 \cdot \mathbf{x}_3 = 0 \cdot 1/\sqrt{2} + 1 \cdot 0 + 0 \cdot 1/\sqrt{2} = 0$$

$$\mathbf{x}_1 \cdot \mathbf{x}_3 = 1/\sqrt{2} \cdot 1/\sqrt{2} + 0 \cdot 0 + 1/\sqrt{2} \cdot (-1/\sqrt{2}) = 1/2 - 1/2 = 0$$

Zatem rzeczywiście wektory są ortogonalne.

c) Zastosujmy wzory z p.1.10 z wykładu.

Chcemy wyzerować element z 1 wiersza i 3 kolumny równy 1. Zatem $p = 1$, $q = 3$.

Mamy dalej $\delta = (a_{33} - a_{11})/(2a_{13}) = (1-1)/(2 \cdot 1) = 0$

Stąd $t = 1$ i $c = s = 1/\sqrt{2}$ oraz $\tau = 1/(1+\sqrt{2})$.

Obliczając elementy macierzy po transformacji mamy zatem.

$$a'_{11} = a_{11} - ta_{13} = 1 - 1 = 0$$

$$a'_{33} = a_{33} + ta_{13} = 1 + 1 = 2$$

$$a'_{13} = a_{31} = 0$$

oraz

$$a'_{21} = a'_{12} = a_{21} - s(a_{23} + \tau a_{21}) = 0 - 1/\sqrt{2} (0 + \tau \cdot 0) = 0$$

$$a'_{23} = a'_{32} = a_{23} + \tau(a_{21} + a_{31}) = 0 + \tau(0 + 0) = 0$$

Stąd już po wykonaniu jednego kroku metody Jacobiego doprowadziliśmy macierz do postaci diagonalnej:

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix}$$

i, jak widać, na przekątnej mamy wartości własne obliczone wcześniej w pkt. a).

3. Dane są macierze

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \mathbf{B} = \begin{bmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & -1 \\ 1 & -1 & 2 \end{bmatrix}.$$

- Sprawdź, że macierze te są hermitowskie i komutują.
- Wyznacz wartości i wektory własne macierzy $\mathbf{B}$.
- Sprawdź, że macierz wektorów własnych $\mathbf{B}$ diagonalizuje macierz $\mathbf{A}$.
- Co by było, gdybyśmy zaczęli od wyznaczenia wartości i wektorów własnych $\mathbf{A}$ i spróbowali zastosować te wektory do diagonalizacji $\mathbf{B}$?

Rozwiązanie.

a) Macierze są rzeczywiste, wobec czego hermitowskość oznacza, że są symetryczne, co, jak widać na pierwszy rzut oka, jest spełnione.

Łatwo też sprawdzić, że:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & -1 \\ 1 & -1 & 2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & -1 \\ 1 & -1 & 2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3 & 0 & 3 \\ 0 & 0 & 0 \\ 3 & 0 & 3 \end{bmatrix}.$$

Wobec faktu, że macierze komutują, mają one wspólny układ wektorów własnych, którego będziemy poszukiwać.

b) Obliczamy wyznacznik macierzy

$$\begin{bmatrix} 2-\lambda & 1 & 1 \\ 1 & -\lambda & -1 \\ 1 & -1 & 2-\lambda \end{bmatrix}.$$

Stosując znany schemat

$$\left| \begin{array}{ccc|c} 2-\lambda & 1 & 1 & 2-\lambda & 1 \\ 1 & -\lambda & -1 & 1 & -\lambda \\ 1 & -1 & 2-\lambda & 1 & -1 \end{array} \right|$$

otrzymujemy wielomian charakterystyczny

$$-\lambda(2-\lambda)^2 - 1 - 1 + \lambda - (2-\lambda) - (2-\lambda) = -\lambda^3 + 4\lambda^2 - 4\lambda - 2 + \lambda - 4 + 2\lambda = -\lambda^3 + 4\lambda^2 - \lambda - 6$$

Miejsca zerowe tego wielomianu możemy znaleźć sprawdzając dzielniki 6.

Mamy:

$$\begin{aligned} -(-1)^3 + 4(-1)^2 - (-1) - 6 &= 1 + 4 + 1 - 6 = 0 \\ -2^3 + 4 \cdot 2^2 - 2 - 6 &= -8 + 16 - 2 - 6 = 0 \\ -3^3 + 4 \cdot 3^2 - 3 - 6 &= -27 + 36 - 3 - 6 = 0 \end{aligned}$$

Zatem $\lambda_1 = -1$, $\lambda_2 = 2$, $\lambda_3 = 3$.

Dla $\lambda_1 = -1$

$$\begin{cases} 2x_1 + x_2 + x_3 = -x_1 \\ x_1 - x_3 = -x_2 \\ x_1 - x_2 + 2x_3 = -x_3 \end{cases}$$

Dodając stronami 2-gie i 3-cie równanie po uporządkowaniu mamy $2x_1 + 2x_3 = 0$, czyli $x_3 = -x_1$. Po wstawieniu do równania 2-giego mamy $x_2 = -2x_1$.

Możemy zatem wybrać wektor

$$\begin{bmatrix} 1 \\ -2 \\ -1 \end{bmatrix}.$$

Dla $\lambda_2 = 2$

$$\begin{cases} 2x_1 + x_2 + x_3 = 2x_1 \\ x_1 - x_3 = 2x_2 \\ x_1 - x_2 + 2x_3 = 2x_3 \end{cases}$$

skąd $x_2 + x_3 = 0$ i $x_1 - x_2 = 0$, zatem $x_2 = x_1$ oraz $x_3 = -x_2$.

Wybieramy więc wektor

$$\begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix}.$$

Wreszcie dla $\lambda_3 = 3$

$$\begin{cases} 2x_1 + x_2 + x_3 = 3x_1 \\ x_1 - x_3 = 3x_2 \\ x_1 - x_2 + 2x_3 = 3x_3 \end{cases}$$

Stąd $x_1 = x_2 + x_3$ a po wstawieniu do równania 2 mamy $x_2 = 3x_2$, więc $x_2 = 0$ i $x_1 = x_3$.

Dostajemy więc wektor

$$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}.$$

Dostaliśmy zatem macierz $\mathbf{C}'$, której kolumnami są wektory własne odpowiadające kolejnym wartościom własnym.

$$\mathbf{C}' = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ -2 & 1 & 0 \\ -1 & -1 & 1 \end{bmatrix}.$$

Podobnie jak w zadaniu 1 nietrudno sprawdzić obliczając odpowiednie iloczyny, że wektory własne są parami ortogonalne.

Po znormalizowaniu wektorów dostajemy ortogonalną macierz wektorów własnych

$$\mathbf{C} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{2}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 \\ -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix}$$

c) Korzystając z wyznaczonych wektorów własnych zdiagonalizujemy macierz $\mathbf{A}$ obliczając $\mathbf{C}^{-1}\mathbf{A}\mathbf{C} = \mathbf{C}^T\mathbf{A}\mathbf{C}$ (ponieważ $\mathbf{C}$ jest ortogonalna).

Mamy

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{2}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{2}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 \\ -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{2}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \end{bmatrix} =$$

$$= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix}$$

Rzeczywiście, macierz $\mathbf{A}$ została sprowadzona do postaci diagonalnej, a jej wartościami własnymi są 2 oraz dwukrotnie zdegenerowana wartość 0.

Przez mnożenie można sprawdzić, że wartości własnej 2 odpowiada wektor własny

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix}, \text{ pozostałe dwa odpowiadają wartości własnej } 0.$$

d) Rozpoczynając obliczenia od wyznaczenia wartości i wektorów własnych macierzy $\mathbf{A}$ napotkalibyśmy na problem związany z degeneracją. Otóż każda kombinacja liniowa wektorów własnych odpowiadających zdegenerowanej wartości własnej 0 jest wektorem własnym macierzy $\mathbf{A}$ odpowiadającym tej wartości, ale nie każda jest wektorem własnym macierzy $\mathbf{B}$.

Zresztą możemy sprawdzić.

Wielomian charakterystyczny macierzy $\mathbf{A}$ dostajemy obliczając wyznacznik macierzy

$$\begin{bmatrix} 1-\lambda & 0 & 1 \\ 0 & -\lambda & 0 \\ 1 & 0 & 1-\lambda \end{bmatrix}$$

Wynosi on

$$-\lambda(1-\lambda)^2 + \lambda = -\lambda + 2\lambda^2 - \lambda^3 + \lambda = -\lambda^2(\lambda-2).$$

Jego miejsca zerowe dają znane nam już wartości własne 0, 0 i 2.

Szukając wektorów własnych mamy dla $\lambda=2$

$$\begin{cases} x_1 + x_3 = 2x_1 \\ 0 = 2x_2 \\ x_1 + x_3 = 2x_3 \end{cases}$$

skąd $x_2 = 0$ oraz $x_1 = x_3$ i dostajemy znany nam już z macierzy $\mathbf{B}$ wektor

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix}$$

Dla $\lambda=0$ mamy

$$\begin{cases} x_1 + x_3 = 0 \\ 0 = 0 \\ x_1 + x_3 = 0 \end{cases}$$

Skąd $x_3 = -x_1$ a x_2 możemy wybrać dowolnie. Żeby utworzyć dwa ortogonalne wektory weźmy zatem (już po unormowaniu)

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \text{ oraz } \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}$$

Nietrudno zobaczyć, że żaden z tych wektorów nie jest wektorem własnym **B**, natomiast ich kombinacje

$$\frac{1}{\sqrt{3}} \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} - \frac{2}{\sqrt{6}} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{6}} \\ -\frac{2}{\sqrt{6}} \\ -\frac{1}{\sqrt{6}} \end{bmatrix}$$

oraz

$$\sqrt{\frac{2}{3}} \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} + \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} \\ -\frac{1}{\sqrt{3}} \end{bmatrix}$$

już są (patrz punkt b) – ale gdybyśmy najpierw nie znali rozwiązania dla macierzy **B**, nie wiedzielibyśmy, jakie współczynniki kombinacji dobrać.

Zauważmy jeszcze, że kwadraty współczynników kombinacji w każdym przypadku sumują się do 1 – i bardzo dobrze, bo nie chcielibyśmy stracić unormowania wektorów.

4. Rozważ macierz

$$\begin{bmatrix} E_1 & V \\ V & E_2 \end{bmatrix}$$

(dwa oddziałujące poziomy energetyczne).

- Wyprowadź wzór na wartości własne układu.
- Przedyskutuj przypadek $|E_1 - E_2| \rightarrow \infty$ lub $V \rightarrow 0$.
- Podaj wartości i wektory własne dla $E_1 = E_2 = E$.

Rozwiązanie.

a) Wielomian charakterystyczny znajdujemy obliczając wyznacznik macierzy

$$\begin{bmatrix} E_1 - \lambda & V \\ V & E_2 - \lambda \end{bmatrix}$$

równy

$$(E_1 - \lambda)(E_2 - \lambda) - V^2 = \lambda^2 - \lambda(E_1 + E_2) + E_1E_2 - V^2$$

Wyróżnik otrzymanego trójmianu wynosi

$$\Delta = (E_1 + E_2)^2 - 4(E_1E_2 - V^2) = (E_1 - E_2)^2 + 4V^2$$

Miejsca zerowe wielomianu charakterystycznego dane są zatem wzorem

$$\lambda_{1,2} = \frac{(E_1 + E_2) \pm \sqrt{(E_1 - E_2)^2 + 4V^2}}{2}$$

b) gdy $|E_1 - E_2| \gg V$ możemy pominąć wyraz $4V^2$ pod pierwiastkiem i otrzymujemy

$$\lambda_{1,2} = \frac{(E_1 + E_2) \pm (E_1 - E_2)}{2}, \text{ czyli}$$

$$\lambda_1 = E_1, \lambda_2 = E_2$$

Gdy różnica między elementami diagonalnymi jest bardzo duża w porównaniu z elementem pozadiagonalnym, wartości własne dążą do wartości elementów diagonalnych.

c) Przyjmując $E_1 = E_2 = E$ dostajemy

$$\lambda_{1,2} = \frac{2E \pm 2V}{2} = E \pm V$$

Składowe wektora własnego dla $E + V$ dostajemy z układu równań

$$\begin{cases} Ex_1 + Vx_2 = (E + V)x_1 \\ Vx_1 + Ex_2 = (E + V)x_2 \end{cases}$$

prowadzących do równania $x_1 = x_2$

Unormowanym wektorem własnym będzie więc

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix}$$

Dla $E - V$ mamy

$$\begin{cases} Ex_1 + Vx_2 = (E - V)x_1 \\ Vx_1 + Ex_2 = (E - V)x_2 \end{cases}$$

skąd dostajemy $x_1 = -x_2$ i wektor

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix}.$$

Wnioski:

Dwa oddziałujące stany ulegną rozszczepieniu. W przypadku, gdy wyjściowe poziomy były zdegenerowane otrzymamy stan o energii $E+V$ będący symetryczną kombinacją funkcji bazy oraz antysymetryczny stan o energii $E-V$.

Gdy odległość między stanami jest duża w porównaniu do sprzężenia między nimi, stany własne układu przypominają wyjściowe stany.

5. Wykorzystaj pakiet R lub programy `jacobi.x`, `diag.x` i `mmult.x` do sprawdzenia wyników poprzednich zadań.

Rozwiązanie

a) Obliczenia przy użyciu pakietu R

W pakiecie R do konstrukcji wektora wykorzystujemy funkcję `c()` a do konstrukcji macierzy funkcję `matrix()`. Zobaczmy ich działanie na przykładach. Należy zwrócić uwagę, że wektor w zależności od kontekstu traktowany jest w R jak wektor wierszowy lub kolumnowy.

Skonstruujmy na przykład dwa wektory: $\mathbf{w1} = [1,1,1]$ i $\mathbf{w2} = [1,0,1]$:

```
(w1=c(1, 1, 1))
```

```
[1] 1 1 1
```

```
(w2=c(1, 0, 1))
```

```
[1] 1 0 1
```

Umieszczenie polecenia w nawiasach powoduje wyświetlenie konstruowanego wektora.

Obliczmy ich iloczyn skalarny

```
w1 %*% w2
      [,1]
[1,]      2
```

Zwróć uwagę, że operator mnożenia macierzowego w R zapisuje się jako %*% .

Analogicznie możemy skonstruować macierz:

```
(M = matrix(c(1,1,1,1,0,1,1,1,1),c(3,3),byrow=T))
      [,1] [,2] [,3]
[1,]      1      1      1
[2,]      1      0      1
[3,]      1      1      1
```

Pierwszy wektor c() przy konstrukcji macierzy zawiera jej elementy, drugi (u nas c(3,3)) podaje wymiar (wiersze, kolumny). Parametr byrow=T określa, że elementy podawane są wierszami.

Możemy teraz obliczyć iloczyny naszych wektorów i macierzy.

```
M %*% w1
      [,1]
[1,]      3
[2,]      2
[3,]      3
w1 %*% M
      [,1] [,2] [,3]
[1,]      3      2      3
```

Zauważmy, że wektory były traktowane jak wierszowe lub kolumnowe w zależności od ich położenia w wyrażeniu.

Po tych wstępnych informacjach możemy spróbować sprawdzić rozwiązania poprzednich zadań.

Konstruujemy macierz z przykładu 2 i diagonalizujemy przy pomocy funkcji eigen()

```
(A=matrix(c(1,0,1,0,1,0,1,0,1),c(3,3),byrow=T))
      [,1] [,2] [,3]
[1,]      1      0      1
[2,]      0      1      0
[3,]      1      0      1
```

```
eigen(A)
$values
[1] 2.000000e+00 1.000000e+00 1.110223e-15
```

```
$vectors
      [,1] [,2] [,3]
[1,] -0.7071068      0  0.7071068
[2,]  0.0000000     -1  0.0000000
[3,] -0.7071068      0 -0.7071068
```


Poleceniem

```
(V=eigen(A)$vectors)
      [,1] [,2] [,3]
[1,] -0.7071068 0 0.7071068
[2,] 0.0000000 -1 0.0000000
[3,] -0.7071068 0 -0.7071068
```

tworzymy macierz **V** składającą się z wektorów własnych macierzy **A**.

Przez $[, n]$ odwołujemy się do n -tej kolumny a przez $[n,]$ do n -tego wiersza macierzy.

Sprawdzamy więc ortogonalność wektorów własnych:

```
V[,1] %*% V[,2]
      [,1]
[1,] 0
V[,1] %*% V[,3]
      [,1]
[1,] 0
V[,2] %*% V[,3]
      [,1]
[1,] 0
```

Podobnie konstruujemy macierze **A** i **B** z przykładu 3

```
(A=matrix(c(1,0,1,0,0,0,1,0,1),c(3,3),byrow=T))
      [,1] [,2] [,3]
[1,] 1 0 1
[2,] 0 0 0
[3,] 1 0 1
(B=matrix(c(2,1,1,1,0,-1,1,-1,2),c(3,3),byrow=T))
      [,1] [,2] [,3]
[1,] 2 1 1
[2,] 1 0 -1
[3,] 1 -1 2
```

i mnożąc sprawdzamy, że komutują:

```
A %*% B
      [,1] [,2] [,3]
[1,] 3 0 3
[2,] 0 0 0
[3,] 3 0 3
B %*% A
      [,1] [,2] [,3]
[1,] 3 0 3
[2,] 0 0 0
[3,] 3 0 3
```

Obliczamy wartości i wektory własne macierzy **B**

```
eigen(B)
$values
[1] 3 2 -1

$vectors
      [,1] [,2] [,3]
[1,] 7.071068e-01 -0.5773503 0.4082483
[2,] -5.488773e-17 -0.5773503 -0.8164966
[3,] 7.071068e-01 0.5773503 -0.4082483
```

```
(C=eigen(B)$vectors)
      [,1]      [,2]      [,3]
[1,]  7.071068e-01 -0.5773503  0.4082483
[2,] -5.488773e-17 -0.5773503 -0.8164966
[3,]  7.071068e-01  0.5773503 -0.4082483
```

Funkcja `t()` transponuje macierz, zatem w celu sprawdzenia, że przy pomocy macierzy **C** sprowadzimy macierz **A** do postaci diagonalnej wykonujemy mnożenie:

```
t(C) %*% A %*% C
      [,1] [,2] [,3]
[1,]     2     0     0
[2,]     0     0     0
[3,]     0     0     0
```

b) Wykorzystanie programów wykonujących mnożenie i diagonalizację:

Pobierz ze strony:

<http://www.chemia.uj.edu.pl/~eilmes/mnumch/>
plik prog1.zip

Rozpakuj plik poleceniem
`unzip prog1`

W wyniku otrzymasz katalog `mnumch1` z przykładowymi programami.

Skompiluj programy poleceniami:

```
gfortran -o mmult.x mmult.f90
gfortran -o jacobi.x jacobi.f
gfortran -o diag.x diag.f -llapack
gfortran -o huckel-c.x huckel-c.f -llapack
```

(Uwaga: na komputerze musi być zainstalowany kompilator Fortranu oraz biblioteki BLAS i LAPACK).

Program `mmult.x` oblicza iloczyn dwu rzeczywistych macierzy **AB**. Dane zapisuje się w pliku `mmult.inp` w następującej kolejności:

```
l_wierszy_A, l_kolumn_A
l_kolumn_B
```

macierz A zapisana wierszami

macierz B zapisana wierszami

Programy `jacobi.x` i `diag.x` diagonalizują kwadratową, rzeczywistą macierz symetryczną (odpowiednio metodą Jacobiego lub QR). Dane dla obu programów zapisuje się w pliku `diag.inp` w kolejności:

```
stopień_macierzy
```

dolny trójkąt macierzy

(Możesz zapisać całą macierz wierszami, jeśli jest to bardziej czytelne, ale program i tak przeczyta tylko dolny trójkąt).

6. Zastosuj diagonalizację macierzy do wyznaczenia metodą Hückela orbitali molekularnych π dla benzenu.

Rozwiązanie.

Analizując opis metody Hückela (np. A. Gołębiewski, *Elementy mechaniki i chemii kwantowej*, rozdz.15.2) stwierdzamy, że szukając dla cyklicznego polienu o n atomach węgla orbitali molekularnych jako kombinacji orbitali p_z atomów węgla otrzymujemy macierz efektywnego operatora energii jednoelektronowej w postaci:

$$\begin{bmatrix} \alpha_0 & \beta_0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & \beta_0 \\ \beta_0 & \alpha_0 & \beta_0 & 0 & \cdots & \cdots & 0 \\ 0 & \beta_0 & \alpha_0 & \beta_0 & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & 0 & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & 0 & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \cdots & 0 & \ddots & \ddots & \ddots & \beta_0 \\ \beta_0 & 0 & \cdots & \cdots & 0 & \beta_0 & \alpha_0 \end{bmatrix}$$

Macierz ta ma wymiar $n \times n$, jej elementy diagonalne mają wartość α_0 zaś element pozadiagonalny z i -tego wiersza i j -kolumny jest równy β_0 , gdy atomy i i j sąsiadują ze sobą; w przeciwnym wypadku element ten jest równy 0. Ponieważ w cząsteczce atom i -ty sąsiaduje z atomami $i-1$ oraz $i+1$, więc w większości wierszy macierzy elementy β_0 sąsiadują z diagonalą (z wyjątkiem pierwszego i ostatniego wiersza, ponieważ atom 1 jest połączony z n -tym). Wartości α_0 i β_0 są parametrami empirycznymi.

W zasadzie moglibyśmy poszukać w literaturze wartości elementów α_0 i β_0 i użyć w obliczeniach, wcale jednak nie rozjaśniłoby to otrzymanego schematu poziomów energetycznych.

Zwróćmy natomiast uwagę na fakt, iż energia określona jest z dokładnością do stałej addytywnej. Dodanie do elementów diagonalnych powyższej macierzy jakiejś stałej wartości przesunie energie wszystkich poziomów o tę wartość. Możemy zatem umówić się, że α_0 przyjmujemy za zero energii (kładąc 0 jako wartość tego elementu macierzowego). Z kolei możemy przyjąć, że energie wyrażamy w jednostkach β_0 (czyli $\beta_0 = 1$). Wtedy nasza macierz ma postać:

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & \cdots & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & \ddots & 1 & 0 & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & & \ddots & 0 \\ 0 & & \ddots & \ddots & \ddots & 1 \\ 1 & 0 & \cdots & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

Pamiętać tylko musimy, że jeśli energię orbitalu obliczymy jako E , to po powrocie do oryginalnych jednostek jest to $\alpha_0 + E \cdot \beta_0$.

W szczególności dla benzenu otrzymamy macierz 6×6 .

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

Energie orbitali molekularnych otrzymamy jako wartości własne tej macierzy, a wektory własne dadzą nam współczynniki kombinacji orbitali atomowych.

Do diagonalizacji możemy wykorzystać pakiet R lub programy `diag.x` lub `jacobi.x`. Możemy sprawdzić, że otrzymamy ten sam zestaw wartości własnych:

$-2, -1, -1, 1, 1, 2$ (tzn. $\alpha_0 - 2\beta_0, \alpha_0 - \beta_0, \dots$ w oryginalnych jednostkach)

oraz takie same (z dokładnością do znaku) wektory własne dla stanów niezdegenerowanych. Współczynniki dla niezdegenerowanych wartości własnych mogą różnić się znakiem – co nie powinno nas specjalnie dziwić, ponieważ jeśli x jest wektorem własnym, to $-x$ też.

Natomiast wektory własne dla stanów zdegenerowanych różnią się bardziej, ponieważ różne programy znalazły różne kombinacje wektorów (z których każda oczywiście jest wektorem własnym).

Wyjaśnijmy jeszcze, że β_0 jest ujemne, zatem poziom $\alpha_0 + 2\beta_0$ ma najniższą energię a $\alpha_0 - 2\beta_0$ najwyższą.

W szczególności w pakiecie R rozwiązanie dla benzenu znajdujemy wydając polecenia:

```
(C6=matrix(c(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),c(6,6),byrow=T))
```

```
      [,1] [,2] [,3] [,4] [,5] [,6]
[1,]    0    1    0    0    0    1
[2,]    1    0    1    0    0    0
[3,]    0    1    0    1    0    0
[4,]    0    0    1    0    1    0
[5,]    0    0    0    1    0    1
[6,]    1    0    0    0    1    0
```

```
eigen(C6)
$values
[1]  2  1  1 -1 -1 -2
```

```
$vectors
      [,1]      [,2]      [,3]      [,4]      [,5]      [,6]
[1,] -0.4082483  0.5773503  0.000000e+00  0.000000e+00 -0.5773503  0.4082483
[2,] -0.4082483  0.2886751 -5.000000e-01  5.000000e-01  0.2886751 -0.4082483
[3,] -0.4082483 -0.2886751 -5.000000e-01 -5.000000e-01  0.2886751  0.4082483
[4,] -0.4082483 -0.5773503 -5.551115e-17  5.551115e-17 -0.5773503 -0.4082483
[5,] -0.4082483 -0.2886751  5.000000e-01  5.000000e-01  0.2886751  0.4082483
[6,] -0.4082483  0.2886751  5.000000e-01 -5.000000e-01  0.2886751 -0.4082483
```

Zwróć uwagę, w jaki sposób rozbiliśmy wpisywaną macierz na wiersze (pakiet R będzie zaznaczał kontynuację znakiem + na początku wiersza).

Analogicznie można znaleźć orbitale molekularne dla cząsteczek o innej liczbie atomów węgla.

Program `huckel-c.x` konstruuje i diagonalizuje macierz dla zadanego n podając w wyniku energie i wektory własne.

Zauważmy jeszcze, że we wszystkich przypadkach (zadania 1-5):

- Suma wartości własnych każdej macierzy była równa sumie jej elementów diagonalnych, co wynika z zachowywania śladu przy przekształceniu podobieństwa.
- Dla każdej macierzy wszystkie wartości własne zawierają się w sumie n przedziałów określonych następująco:

$$\langle a_{ii} - r_i, a_{ii} + r_i \rangle \text{ gdzie } r_i = \sum_{j \neq i} |a_{ij}|$$

Wynika to z tzw. twierdzenia Gerszgorina (zastosowanego do rzeczywistej macierzy symetrycznej).