

Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Zavod za matematiku

Matematičke metode u kemijskom  
inženjerstvu

**Jednadžbe vlastitih vrijednosti  
u kemiji**

Fabijan Pavošević  
Zagreb, 2007.

## Definicija vektorskog prostora

Pojam vektorskog prostora uključuje dva skupa:

- (i) skupa vektora,  $V$ , koji je grupa na zbrajanje
- (ii) skupa skalara,  $S =$  skup realnih ili kompleksnih brojeva

među kojima vrijede ova svojstva:  $a \mathbf{x} \in V$

$$a (\mathbf{x} + \mathbf{y}) = a\mathbf{x} + a\mathbf{y}$$

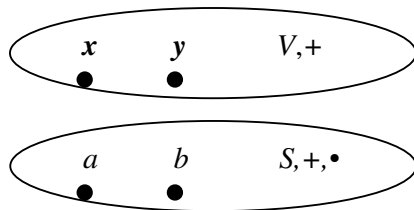
$$(a + b)\mathbf{x} = a\mathbf{x} + b\mathbf{x}$$

$$a (b\mathbf{x}) = (a b)\mathbf{x}$$

$$1\mathbf{x} = \mathbf{x} \text{ i } 0\mathbf{x} = \mathbf{0}$$

$$\text{za sve } a, b \in S$$

$$\text{i sve } \mathbf{x}, \mathbf{y} \in V$$



Grupa  $(G, \circ)$  je skup objekata  $G$  na kojem je definirana binarna operacija  $\circ$  tako da su zadovoljena slijedeća svojstva:

1) Zatvorenost:  $g_1, g_2 \in G \Rightarrow g_1 \circ g_2 \in G$

2) Asocijativnost:  $g_1 \circ (g_2 \circ g_3) = (g_1 \circ g_2) \circ g_3$

3) Egzistencija identiteta:  $\exists e \mid g \circ e = e \circ g = g \quad \forall g \in G$

4) Egzistencija inverza:  $\forall g \in G \exists g^{-1} \mid g \circ g^{-1} = g^{-1} \circ g = e$

### Primjer $(\mathbb{Z}, +)$

- jest grupa jer

1)  $n, m \in \mathbb{Z} \Rightarrow n + m \in \mathbb{Z}$

2)  $n + (m + k) = (n + m) + k$

3)  $0 + n = n$

4)  $n + (-n) = 0$

Primjeri konačno dimenzionalnih vektorskih prostora u kemiji:

- (i) funkcije (npr. molekulske orbitale) kao sve linearne kombinacije funkcija iz zadanog konačnog skupa (npr. atomskih orbitala), nad skupom realnih ili kompleksnih brojeva
- (ii) uređeni nizovi ( $n$ -torke) realnih brojeva koji predstavljaju npr. podatke o svojstvima molekula (spektri, eksperimentalno određena ili izračunata svojstva ...)

-Baza vektorskog prostora = skup  $\{\mathbf{e}_i\}$  linearno neovisnih vektora koji razapinju  $V$  tj. svaki vektor iz  $V$  se može prikazati kao linearna kombinacija vektora  $\{\mathbf{e}_i\}$ .

-Dimenzija vektorskog prostora = broj vektora njegove baze.

### **Primjer (3D euklidski prostor)**

Klasičan realni vektorski prostor. Kartezijeva baza:  $\mathbf{e}_1 = \mathbf{x}$ ;  $\mathbf{e}_2 = \mathbf{y}$ ;  $\mathbf{e}_3 = \mathbf{z}$

$$\mathbf{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

# Linearni operatori

Operator na određeni način preslikava jedne vektore u druge, slično kao što funkcije preslikavaju brojeve.

Djelovanje operatora prikazujemo:  $\mathcal{A} \mathbf{x} = \mathbf{y}$   
(  $f(\mathbf{x}) = \mathbf{y}$  )

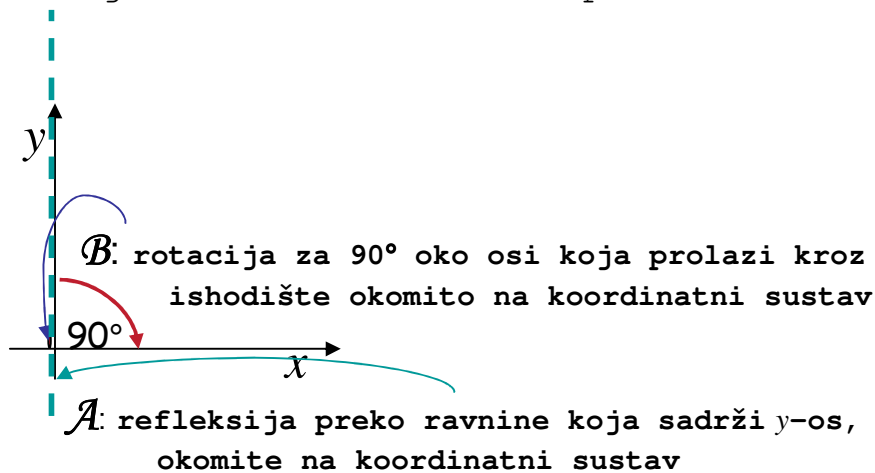
Za linearne operatore koji djeluju na isti vektorski prostor vrijedi:

- (i)  $\mathcal{A}(\lambda \mathbf{x}) = \lambda(\mathcal{A}\mathbf{x})$ , množenje skalarom i djelovanje linearnih operatora komutiraju
- (ii)  $\mathcal{A}(\mathbf{a} + \mathbf{b}) = \mathcal{A}\mathbf{a} + \mathcal{A}\mathbf{b}$ , djelovanje linearnih operatora na zbroj vektora je distributivno
- (ii)  $(\mathcal{A} + \mathcal{B})\mathbf{x} = \mathcal{A}\mathbf{x} + \mathcal{B}\mathbf{x}$ , djelovanje zbroja linearnih operatora je distributivno
- (iii)  $(\mathcal{A}\mathcal{B})\mathbf{c}\mathbf{x} = \mathcal{A}(\mathcal{B}\mathbf{c})\mathbf{x} \equiv \mathcal{A}\mathcal{B}\mathbf{c}\mathbf{x}$  djelovanje produkta linearnih operatora je asocijativno

Općenito, djelovanje linearnih operatora nije komutativno:

$$\mathcal{A}\mathcal{B} \mathbf{x} \neq \mathcal{B}\mathcal{A} \mathbf{x}$$

Primjer nekomutativnih operatora:



$$\begin{array}{l}
 \text{rotacija } \mathcal{B} \quad \text{refleksija } \mathcal{A} \\
 \mathcal{A}\mathcal{B} \mathbf{F} = \mathcal{A}(\mathcal{B} \mathbf{F}) = \mathcal{A} \begin{array}{|c|} \hline \text{---} \\ \hline \end{array} = \begin{array}{|c|} \hline \text{---} \\ \hline \end{array} \\
 \mathcal{B}\mathcal{A} \mathbf{F} = \mathcal{B}(\mathcal{A} \mathbf{F}) = \mathcal{B} \begin{array}{|c|} \hline \text{---} \\ \hline \end{array} = \begin{array}{|c|} \hline \text{---} \\ \hline \end{array} \\
 \text{refleksija } \mathcal{A} \quad \text{rotacija } \mathcal{B}
 \end{array}$$

Komutativna svojstva operatora izražena su komutatorom:  $[\mathcal{A}, \mathcal{B}] \equiv \mathcal{A}\mathcal{B} - \mathcal{B}\mathcal{A}$ . Za komutativne operatore komutator je jednak nuli. Primjena u kvantnoj teoriji,  $[\mathcal{X}, \mathcal{P}_x] = i\hbar$ .

Kako se to računa?

Operator položaja:  $\mathcal{X} \rightarrow x$

Operator količine gibanja:  $\mathcal{P}_x \rightarrow -i\hbar (\partial/\partial x)$

$$\begin{aligned}
 [\mathcal{X}, \mathcal{P}_x]f(x) &= [-i\hbar x(\partial/\partial x) + i\hbar(\partial/\partial x)x]f(x) = \\
 &= -i\hbar x(\partial/\partial x)f(x) + i\hbar(\partial/\partial x)xf(x) = \\
 &= -i\hbar x(\partial f(x)/\partial x) + i\hbar f(x) + \\
 &\quad + i\hbar x(\partial f(x)/\partial x) = \\
 &= i\hbar f(x)
 \end{aligned}$$

I dobije se:

$$[\mathcal{X}, \mathcal{P}_x] = i\hbar.$$

Primjer linearnog operatora:

Za vektorski prostor funkcija  $f(x)$ ,  
deriviranje po  $x$  je linearni operator.

Inverzni operator  $\mathcal{A}^{-1}$  (pridružen operatoru  $\mathcal{A}$ ):  
 $\mathcal{A}\mathcal{A}^{-1} = \mathcal{A}^{-1}\mathcal{A} = I$  poništava djelovanje operatora  
 $\mathcal{A}$ . Ako  $\mathcal{A}^{-1}$  ne postoji,  $\mathcal{A}$  nazivamo singularnim,  
inače  $\mathcal{A}$  je nesingularan ili regularan.

### Kompleksno i hermitsko konjugiranje matrica:

Kompleksno konjugiranje:  $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{A}^* : (\mathbf{A}^*)_{ij} = (A_{ij})^*$

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} A_{11} & \cdots & A_{1N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{M1} & \cdots & A_{MN} \end{bmatrix} \xrightarrow{\text{kompleksno konjugiranje}} \begin{bmatrix} A_{11}^* & \cdots & A_{1N}^* \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{M1}^* & \cdots & A_{MN}^* \end{bmatrix} = \mathbf{A}^*$$

Hermitsko konjugiranje:  $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{A}^\dagger : (\mathbf{A}^\dagger)_{ij} = (A_{ji})^*$

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} A_{11} & \cdots & A_{1N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{M1} & \cdots & A_{MN} \end{bmatrix} \xrightarrow{\text{hermitsko konjugiranje}} \begin{bmatrix} A_{11}^* & \cdots & A_{M1}^* \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{1N}^* & \cdots & A_{MN}^* \end{bmatrix} = \mathbf{A}^\dagger$$

Zadanom operatoru  $\mathcal{A}$ , pridružuje se hermitski konjugiran operator  $\mathcal{A}^\dagger$ , kao onaj za koji vrijedi:

$$\langle \mathbf{u} | \mathcal{A}\mathbf{v} \rangle = \langle \mathcal{A}^\dagger \mathbf{u} | \mathbf{v} \rangle, \text{ za sve } \mathbf{u} \text{ i } \mathbf{v}.$$

Hermitsko konjugiranje operatora  $\mathcal{A}^\dagger$  daje ponovo  $\mathcal{A}$ :  $(\mathcal{A}^\dagger)^\dagger = \mathcal{A}$ .

Posebno su važni hermitski operatori. Za njih je:  $\mathcal{A} = \mathcal{A}^\dagger$ , tj. hermitski operator jednak je svom hermitski konjugiranom operatoru. Mjerljivim veličinama kvantna mehanika pridružuje hermitske operatore.

Primjer hermitskih operatora u kvantnoj mehanici su operator količine gibanja  $\mathbf{p}$  i operator energije  $\mathcal{H}$  (Hamiltonijan  $\mathbf{p}^2/2m$ ).

## Jednadžba vlastitih vrijednosti:

Skalar  $\lambda$  koji za zadani operator  $\mathcal{A}$  zadovoljava jednadžbu:

$$\mathcal{A}\mathbf{v} = \lambda\mathbf{v}$$

vlastiti vektor operatora  $\mathcal{A}$

vlastita vrijednost operatora  $\mathcal{A}$  (skalar)

nazivamo vlastitom vrijednošću operatora  $\mathcal{A}$ , a vektor  $\mathbf{v}$  njegovim vlastitim vektorom. Koriste se i izrazi "svojstvena vrijednost" i "svojstveni vektor".

Gornju jednadžbu nazivamo jednadžbom vlastitih vrijednosti (još i "eigenvalue" jednadžbom).

U matičnom prikazu:  $\mathbf{A}\mathbf{v} = \lambda\mathbf{v}$ , govorimo o vlastitim vektorima i vlastitim vrijednostima matrice. Samo kvadratne matrice imaju vlastite vektore i vlastite vrijednosti.

### Primjena:

Opservable (mjerljive veličine) u kvantnoj mehanici su vlastite vrijednosti odgovarajućih operatora, a njihove vlastite funkcije predstavljaju stanja promatranog sustava. Proučavanje kvantnih sustava temelji se na jednadžbi vlastitih vrijednosti.

### Rješavanje jednadžbi vlastitih vrijednosti:

$$\mathbf{A}\mathbf{v} = \lambda\mathbf{v} \quad \Longrightarrow \quad \mathbf{A}\mathbf{v} - \lambda\mathbf{v} = \mathbf{0} \quad \Longrightarrow \quad (\mathbf{A} - \lambda\mathbf{I})\mathbf{v} = \mathbf{0}$$

$$\begin{bmatrix} A_{11} - \lambda & A_{12} & A_{13} & \cdots & A_{1N} \\ A_{21} & A_{22} - \lambda & A_{23} & \cdots & A_{2N} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} - \lambda & \cdots & A_{3N} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{N1} & A_{N2} & A_{N3} & \cdots & A_{NN} - \lambda \end{bmatrix} \begin{bmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \\ \vdots \\ v_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix}$$



Radi se o kvadratnom homogenom sustavu koji ima netrivialna rješenja samo ako je njegova determinanta jednaka nuli. Taj uvjet je ispunjen samo za određene vrijednosti parametra  $\lambda$ . One su jednake vlastitim vrijednostima zadane matrice.

Uvjet  $\det(\mathbf{A} - \lambda\mathbf{I}) = 0$  naziva se karakterističnom jednačbom:

$$\det(\mathbf{A} - \lambda\mathbf{I}) = \begin{vmatrix} A_{11} - \lambda & A_{12} & A_{13} & \cdots & A_{1N} \\ A_{21} & A_{22} - \lambda & A_{23} & \cdots & A_{2N} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} - \lambda & \cdots & A_{3N} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{N1} & A_{N2} & A_{N3} & \cdots & A_{NN} - \lambda \end{vmatrix} = 0 \left. \vphantom{\det(\mathbf{A} - \lambda\mathbf{I})} \right\} \begin{array}{l} \text{karakteristična} \\ \text{(još i sekularna)} \\ \text{jednačba} \end{array}$$

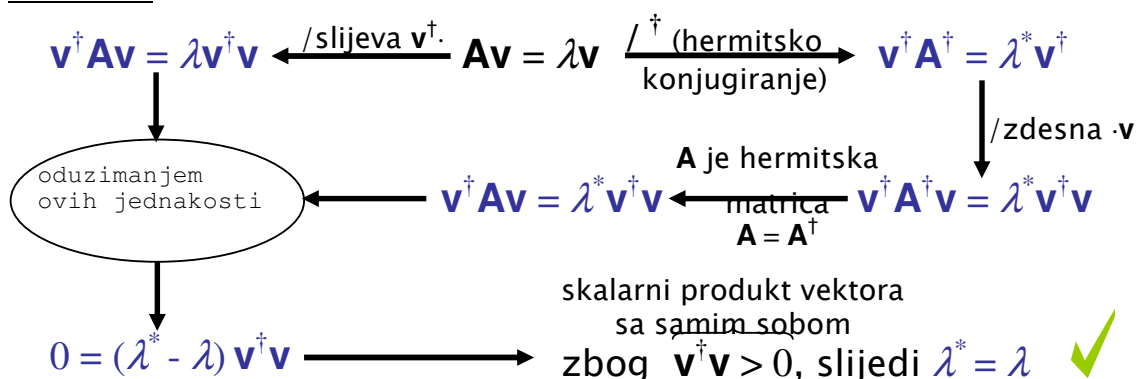
karakteristični polinom  $N$ -tog stupnja u  $\lambda$ :  $\sum_{i=0}^N a_i \lambda^{N-i}$

Skup nultočki karakterističnog polinoma zadane matrice nazivamo njenim spektrom. To su realni ili parovi kompleksno konjugiranih brojeva. Vrijedi za simetrične i hermitske matrice. Za višestruke nultočke kažemo da predstavljaju degenerirane vlastite vrijednosti.

**Primjer:** p orbitale imaju 3 degenerirane vlastite vrijednosti, odnosno imaju istu energiju, dok d orbitale imaju 5 degeneriranih vlastitih vrijednosti.

## Svojstva hermitskih operatora

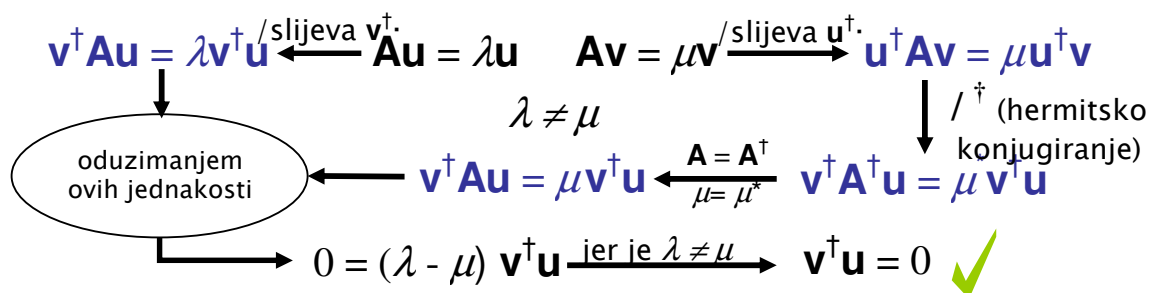
Vlastite vrijednosti hermitskih matrica su realne.



Gdje se to svojstvo koristi u kemiji?

Schrödingerova jednačba osnova je za opis svojstava molekula, njihove interakcije s drugim molekulama i elektro-magnetskim zračenjem. Kako je Hamiltonijan hermitski operator njegove vlastite vrijednosti su energije sustava i one su realne. Kada nebi bio hermitski energije bi bile iaginarne i sustav nebi imao fizikalno značenje.  $\mathcal{H} \Psi = E \Psi$

Vlastiti vektori hermitskih matrica s različitim vlastitim vrijednostima su ortogonalni.



Gdje se to svojstvo koristi u kemiji?

Molekulske orbitale, atomska i molekulska spektroskopija (elektronski prijelazi).

## Primjena

**Metoda linearne kombinacije nekih zadanih funkcija:**

$$\Psi = c_1\Phi_1 + c_2\Phi_2 + \dots + c_n\Phi_n = \sum_{i=1}^n c_i\Phi_i$$

Traženje optimalnih parametara  $c_i$  vodi na matričnu jednađbu:

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \dots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22} & \dots & H_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ H_{n1} & H_{n2} & \dots & H_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} 1 & S_{12} & \dots & S_{1n} \\ S_{21} & 1 & \dots & S_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ S_{n1} & S_{n2} & \dots & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix}$$

$$**HC=ESC**$$

*Roothanova jednađba*

Poopćena jednađba vlastitih vrijednosti.  
Formalno slična Schrödingerovoj jednađbi.

$$H_{ij} = \int \Phi_i^* \mathbf{H} \Phi_j d\tau \quad \begin{array}{l} \text{matrični elementi} \\ \text{hamiltonijana} \end{array}$$

$$S_{ij} = \int \Phi_i^* \Phi_j d\tau \quad \begin{array}{l} \text{matrični elementi overlapa} \\ \text{(prekrivanja)} \end{array}$$

$$**(H-ES)C=0**$$

Homogeni sustav  $n$  jednađbi s  $n$  nepoznanica.  
Netrivijalno rješenje postoji onda i samo onda  
ako je determinanta sustava nula:

$$**|H - ES| = 0**$$

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES_{12} & \cdots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - E & \cdots & H_{2n} - ES_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \cdots & H_{nn} - E \end{vmatrix} = 0$$

Sekularna determinanta.

Rješenje te determinante daje  $n$  energija  $E$ . ( $E_1, E_2, \dots, E_n$ ). Uvrštavanjem u (1) svaka od tih energija daje  $n$  koeficijenata  $c_i$ , odnosno svaka energija daje odgovarajuću valnu funkciju  $\Psi$ :  
 $\Psi = c_1\Phi_1 + c_2\Phi_2 + \dots + c_n\Phi_n$

## Metoda molekularnih orbitala (MO)

Funkcije  $\Phi_i$  su atomske orbitale (AO): Svaka AO sadrži jednu česticu (elektron). To je metoda linearne kombinacije atomskih orbitala (LCAO). Funkcije  $\Phi_i$  su orthonormirane!

## Huckelova molekularno orbitalna teorija (HMO)

Uzima u obzir samo  $\pi$  elektrone. Konjugirani sustavi (sustavi u kojima su dvije ili više dvostrukih veza međusobno odvojene jednom jednostrukom).

### Huckel 1931; tri pretpostavke:

$$H_{ii} = \int \Phi_i^* H \Phi_i d\tau = \alpha$$

Coulombski integral. Isti za sve C atome koji sudjeluju u konjugaciji!

$$H_{ij} = \int \Phi_i^* H \Phi_j d\tau = \begin{cases} \beta & \text{ako su atomi (i) i (j) susjedi} \\ 0 & \text{Ako atomi (i) i (j) nisu susjedi} \end{cases}$$

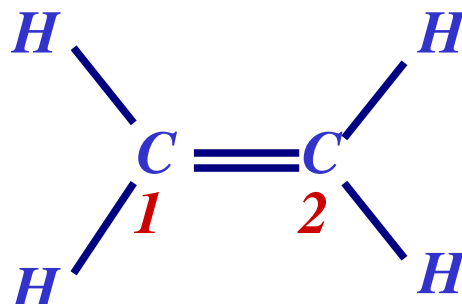
$\beta$  je rezonantni integral koji je isti za sve C-C veze!

$$S_{ij} = \int \Phi_i^* \Phi_j d\tau = \delta_{ij}$$

Nema prekrivanja 2pz orbitala!

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES_{12} & \cdots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - E & \cdots & H_{2n} - ES_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \cdots & H_{nn} - E \end{vmatrix} = 0$$

### Primjena HMO teorije na molekulu etilena (etena)



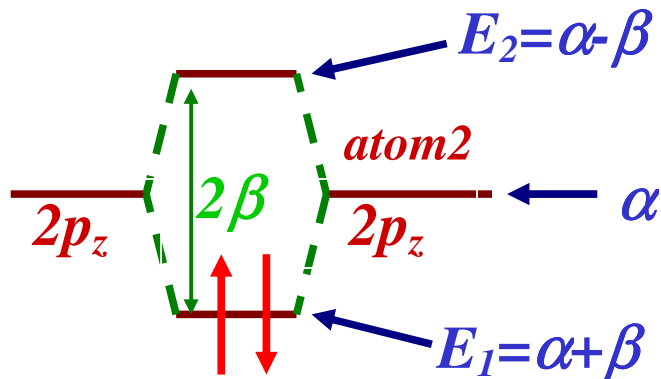
“kostur” molekule čine  $sp^2$  hibridi na C atomima i 1s AO na H atomima. 10 elektrona (po 1 od svakog H atoma i po 3 od svakog C atoma) sudjeluju u tvorbi  $\sigma$  veza. Ostaju 2  $2p_z$  elektrona koji tvore p-elektronski sustav:

Prema Hückelovim pravilima pišemo sekularnu determinantu:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad \text{substitucija: } x = \frac{E - \alpha}{\beta} \quad \text{daje: } \begin{vmatrix} -x & 1 \\ 1 & -x \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{vmatrix} -x & 1 \\ 1 & -x \end{vmatrix} = 0 \quad \rightarrow \quad x^2 = 1 \quad \rightarrow \quad x = \pm 1 \quad \rightarrow \quad \begin{matrix} E_1 = \alpha + \beta \\ E_2 = \alpha - \beta \end{matrix}$$

energije



$\beta < 0 \rightarrow E_1$  je stabilizirajuće!

$$E\pi(\text{etilen}) = 2E_1 = 2\alpha + 2\beta$$

$$E\pi(\text{veza}) = E\pi(\text{etilen}) - 2\alpha = 2\beta$$

Energija  $\pi$ -elektronske veze!

**Valne funkcije:**

$$\Psi = c_1\Phi_1 + c_2\Phi_2$$

rješavamo sustav:

$$\begin{aligned} c_1(-x) + c_2 \cdot 1 &= 0 \\ c_1 \cdot 1 + c_2(-x) &= 0 \end{aligned}$$

$$x_1 = 1 \rightarrow -c_1 + c_2 = 0$$

$$x_2 = -1 \rightarrow c_1 + c_2 = 0$$

Uz uvjet

Normiranosti:  $c_1^2 + c_2^2 = 1$

Dobivamo:

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_1 + \Phi_2)$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_1 - \Phi_2)$$

$\Psi_1$  i  $\Psi_2$  su (normirane) molekularne orbitale (MO). Valna funkcija  $\Psi_1$  ima energiju  $E_1 = \alpha + \beta$ , a valna funkcija  $\Psi_2$  ima energiju  $E_2 = \alpha - \beta$ .

Primena **HMO** teorije u spektroskopiji.  
Molekula apsorbira ili emitira EMZ. Elektroni se pobude i prelaze u stanje više energije, u ovom slučaju kod etilena elektroni prelaze iz stanja  $\Psi_1$  u stanje  $\Psi_2$  pri čemu apsorbiraju energiju zračenja  $2\beta$ . Kako  $\beta$  ima svoju vrijednost iz Planckove jednačbe  $E = h\nu$  se može izračunati na kojoj valnoj duljini apsorbira molekula. (vrijedi samo za konjugirane sustave)

Račun proveden u matlabu programom u prilogu:

Huckelova molekularno orbitalna teorija za neciklicke konjugirane sustave, HMO:  
unesite broj ugljikovih atoma koji su u konjugaciji,  
 $n = 2$

orbitale i njihove energije:

$$\begin{aligned} 1. \text{ orbitala: } \psi(1) &= 0.707107\phi(1) + 0.707107\phi(2) \\ E(1) &= a + 1*b \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 2. \text{ orbitala: } \psi(2) &= 0.707107\phi(1) - 0.707107\phi(2) \\ E(2) &= a - 1*b \end{aligned}$$

$$\lambda = 124.237 \text{ nm}$$

**Literatura:**

P. Atkins, R. Friedman. Molecular quantum mechanics, fourth edition, 2005.

D. Babić, Predavanja iz matematičkih metoda u kemiji, PMF, 2006.

K. Kumerički, Simetrije u fizici, PMF, 2004.