כימיה קוונטית

"The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble. It therefore becomes desirable that approximate practical methods of applying quantum mechanics should be developed, which can lead to an explanation of the main features of complex atomic systems without too much computation."

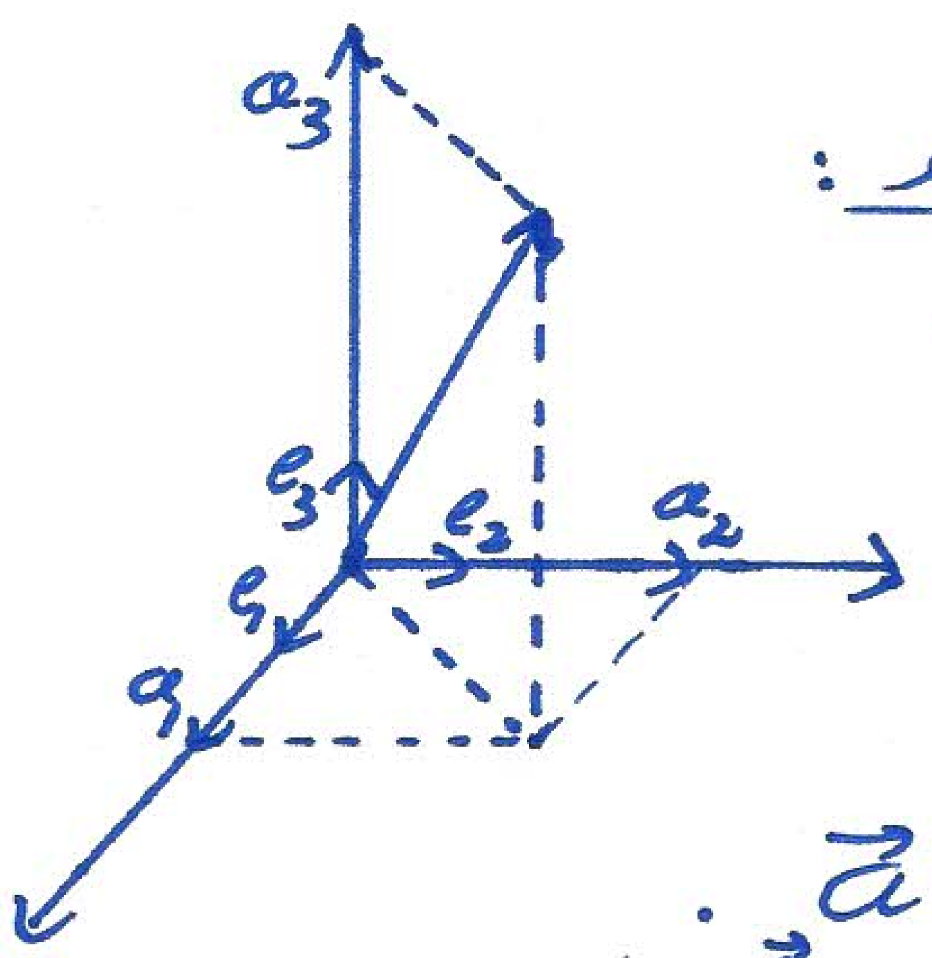
Paul Adrien Maurice Dirac
(1902-1984)

Proceedings of the Royal Society of London, 123, 714
Series A (Page 729) 6.4.1929

<u>כימיה קוונטית</u> - ענף בכימיה העוסק בחקר תאורטי-חישובי של התכונות האלקטרוניות והמבנות של מערכות מולקולריות (ולאחרונה גם מוצקים ופני שטח ומערכות ננומטריות) והקשר של תכונות אלו לפעולות הכימיות והפיזיקאליות של המערכות הרלוונטיות, והיכולת לשלוט בפעולות זו.

1. הקדמה מתמטית

אלגברה ליניארית הינה כלי מתמטי חשוב להשגת מטרות אלו והקדמה מתמטית זו נועדה לתקצר על עיקרי הכלים שישמשו לאורך הקורס.



א. אלגברה וקטורית בשלושה ממדים:

כל וקטור תלת-ממדי $\vec{a}$ ניתן להצגה ע"י רכיבין לאורך שלושה וקטורים בלתי תלויים ליניארית.

$$\vec{a} = \vec{e}_1 a_1 + \vec{e}_2 a_2 + \vec{e}_3 a_3 = \sum_i \vec{e}_i a_i \qquad (1)$$

וקטור בכיוון $\vec{e}_1$ ובאורך a_1.

(המכונים וקטורי בסיס)

וקטורים אלו מהווים בסיס שלם במובן שכל וקטור במרחב התלת-ממדי ניתן להצגה כקומבינציה ליניארית שלהם (כלומר אך ורק באמצעותם).

הבסיס השלם אינו ייחודי ונוכל לבחור בסיס אחר $\{\vec{\varepsilon}_i\}$ כך שיתקיים:

$$\vec{a} = \vec{\varepsilon}_1 a'_1 + \vec{\varepsilon}_2 a'_2 + \vec{\varepsilon}_3 a'_3 = \sum_i \vec{\varepsilon}_i a'_i \qquad (2)$$

בהינתן הבסיס נוכל לייצג את הוקטור $\vec{a}$ באמצעות רכיבין לאורך הבסיס באופן הבא:

בבסיס $\{\vec{e}_i\}$: $\vec{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix}$

ובבסיס $\{\vec{\varepsilon}_i\}$: $\vec{a} = \begin{pmatrix} a'_1 \\ a'_2 \\ a'_3 \end{pmatrix}$

המכפלה הסקלרית של שני וקטורים מוגדרת ע"י:

$$\vec{a} \cdot \vec{b} \equiv a_1 b_1 + a_2 b_2 + a_3 b_3 = \sum_i a_i b_i \qquad (3)$$

כאשר המכפלה הסקלרית של וקטור עם עצמו מניבה את ריבוע אורך הוקטור:

$$\vec{a} \cdot \vec{a} = a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 = |\vec{a}|^2 \equiv a^2 \qquad (4)$$

נוכל להשתמש במשוואה מס' (1) להצבה בהגדרת המכפלה הסקלרית (3) בכדי לקבל מידע על הדרישות מן הבסיס:

$$\vec{a}\cdot\vec{b} = \sum_{i,j} \vec{e}_i\cdot\vec{e}_j\, a_i b_j \qquad (5)$$

ניתן לראות כי בכדי שמשוואות (3) ו-(5) תתאמנה נדרש כי וקטורי הבסיס יקיימו:

$$\vec{e}_i\cdot\vec{e}_j = \delta_{ij} = \delta_{ji} = \begin{cases} 1 & i=j \\ 0 & i\neq j \end{cases} \qquad (6)$$

הדלתא של קרוניקר.

כלומר על הבסיס להיות <u>אורתונורמלי.</u>

ניתן למצוא את רכיבי הוקטור לאורך וקטורי הבסיס (מקדמי הפריסה) ע"י הכפלת פריסת הוקטור (1) סקלרית משמאל באחד מוקטורי הבסיס:

$$\vec{a} = \sum_i \vec{e}_i a_i \Rightarrow \vec{e}_j\cdot\vec{a} = \sum_i \vec{e}_j\cdot\vec{e}_i\, a_i = \sum_i \delta_{ji} a_i = a_j$$

כלומר:

$$a_j = \vec{e}_j\cdot\vec{a} \qquad (7)$$

ניתן כעת להציב זאת במשוואה (1) ולקבל:

$$\vec{a} = \sum_i \vec{e}_i a_i = \sum_i \vec{e}_i \underbrace{(\vec{e}_i\cdot\vec{a})}_{\text{מספר}} = \underbrace{\boxed{\sum_i \vec{e}_i\otimes\vec{e}_i}}_{\text{מכפלה חיצונית}}\cdot\vec{a} = \hat{1}\cdot\vec{a}$$

$$|e_i\rangle\langle e_i| \leftrightarrow (\vdots)(\cdots)$$

ניתן לראות כי סכום המכפלות החיצוניות הינו <u>אופרטור היחידה:</u>

$$\hat{1} = \sum_i \vec{e}_i\otimes\vec{e}_i \qquad (8)$$

יחס זה נקרא יחס השלמות שכן הוא משקף את העובדה שהבסיס שלם (מתקבל ע"י הפריסה בבסיס שלם).

אופרטור $\hat{O}$ הינו גורם אשר פועל על וקטור $\vec{a}$ ונותן כתוצאה את הוקטור $\vec{b}$:

$$\hat{O}\vec{a}=\vec{b} \qquad (9)$$

אופרטור נקרא <u>לינארי</u> אם עבור כל שני מספרים x ו-y מתקיים:

$$\hat{O}(x\vec{a}+y\vec{b})=x\hat{O}\vec{a}+y\hat{O}\vec{b} \qquad (10)$$

ניתן לראות, אם כן, כי אופרטור לינארי מוגדר באופן מלא אם פעולתו על כל וקטור אפשרי ידועה. כיוון שכל וקטור אפשרי ניתן לכתיבה כקומבינציה לינארית של וקטורי הבסיס, מספיק לדעת את פעולתו של האופרטור הלינארי על וקטורי הבסיס בכדי להגדירו באופן מלא.

כעת, כיוון שהפעולה $\hat{O}\vec{e}_i$ מניבה וקטור אזי שניתן לכתיבה כקומבינציה לינארית של וקטורי הבסיס:

$$\hat{O}\vec{e}_i=\sum_{j=1}^{3}\vec{e}_j\,O_{ji} \qquad (11)$$

קודם לרשום $O_j\,\vec{e}_j\,\sum_j$ ואז להוסיף את האינדקס-i.

כאשר המספרים O_{ji} הינם מקדמי הפריסה של הוקטור $\hat{O}\vec{e}_i$ לאורך וקטורי הבסיס $\vec{e}_j$. 9 המספרים O_{ji} נותנים לכתיבה <u>כמטריצה:</u>

$$\hat{O}=\begin{pmatrix} O_{11} & O_{12} & O_{13} \\ O_{21} & O_{22} & O_{23} \\ O_{31} & O_{32} & O_{33} \end{pmatrix}$$

ו O_{ji} - אלמנטי המטריצה.

זוהי ההצגה המטריציונית של האופרטור $\hat{O}$ בבסיס $\{\vec{e}_i\}$.

אם $\hat{A}$ ו- $\hat{B}$ הינן שתי הצגות מטריציוניות של האופרטורים המתאימים, ניתן לרשום את ההצגה המטריציונית באותו הבסיס של אופרטור $\hat{C}$ שהוא מכפלתם באופן הבא:

$$\hat{C}\vec{e}_j=\sum_j\vec{e}_i\,C_{ij}=(\hat{A}\hat{B})\vec{e}_j=\hat{A}(\hat{B}\vec{e}_j)=\hat{A}\Big(\sum_k\vec{e}_k B_{kj}\Big)=$$

$$=\sum_k(\hat{A}\vec{e}_k)B_{kj}=\sum_{k,i}\vec{e}_i\,A_{ik}B_{kj}$$

כלומר:

$$C_{ij}=\sum_k A_{ik}B_{kj} \qquad (12)$$

זוהי הגדרת המכפלה המטריציונית $\hat{C}=\hat{A}\cdot\hat{B}$

כלומר, אם נגדיר את המכפלה המטריציונית באמצעות משוואה (12) נקבל כי ההצגה המטריציונית של מכפלת אופרטורים הינה הכפלת הצגותיהן המטריציוניות בבסיס הנתון.

סדר הפעלת אופרטורים הינו חשוב $\hat{A}\hat{B}\neq\hat{B}\hat{A}$ כלומר שני אופרטורים (הצגותיהן המטריציוניות) לא בהכרח חלופיים.

נגדיר את <u>יחס החילוף</u> באופן הבא:

$$[\hat{A},\hat{B}]\equiv\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A} \qquad (13)$$

ואת <u>יחס האנטי-חילוף</u> של שני אופרטורים/הצגותיהן המטריציוניות:

$$\{\hat{A},\hat{B}\}\equiv\hat{A}\hat{B}+\hat{B}\hat{A} \qquad (14)$$

ב. <u>מטריצות</u>

ניתן להכליל את הפיתוח שביצענו עד כה עבור שלושה ממדים, למקרה הכללי. בהינתן אוסף מספרים $\{A_{ij}\}$ שיכולים להיות מרוכבים ולהם אינדקסים סדורים $j=1,2,\dots,M$; $i=1,2,\dots,N$ נוכל לסדרם במטריצה מלבנית $\hat{A}$ $(N\times M)$ בעלת N שורות ו-M עמודות.

$$A=\begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & \cdots & A_{1M} \\ A_{21} & A_{22} & \cdots & A_{2M} \\ \vdots & & \ddots & \\ A_{N1} & A_{N2} & \cdots & A_{NM} \end{pmatrix}$$

כאשר $N=M$ המטריצה נקראת <u>ריבועית</u>.

אם מספר העמודות N במטריצה $\hat{A}$ מגודל $N\times M$ זהה למספר השורות M במטריצה $\hat{B}$ מגודל $M\times P$ אז ניתן להכפיל את המטריצות $\hat{A}$ ו-$\hat{B}$ לקבל מטריצה $\hat{C}$ מסדר $N\times P$:

$$\hat{C}=\hat{A}\hat{B} \qquad (15)$$

כאשר האלמנטים של $\hat{C}$ נתונים ע"י:

$$C_{ij}=\sum_{k=1}^{M}A_{ik}B_{kj} \quad ; \quad i=1,\dots,N \quad ; \quad j=1,\dots,P.$$

אוסף מספרים $\{a_i\}$ כך ש- $i=1,2,\dots,M$ ניתן להצגה ע"י וקטור עמודה:

$$\vec{a}=\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_M \end{pmatrix}$$

זוהי מטריצה מסדר $M\times1$.

(16)

עבור המטריצה $\hat{A}$ מגודל $N \times M$ ניתן להגדיר את מכפלת הווקטור במטריצה באופן הבא:

$$\hat{A}\vec{a}=\vec{b} \tag{17}$$

כך שהאלמנטים של הווקטור $\vec{b}$ הינם:

$$b_i=\sum_{j=1}^{M}\hat{A}_{ij}a_j \quad ; i=1,2,\ldots N \tag{18}$$

נגדיר את ה- adjoint של מטריצה $\hat{A}$ מגודל $N \times M$ כמטריצה $\hat{A}^{\dagger}$ שגודלה $M \times N$ והאלמנטים שלה נתונים ע"י:

$$(\hat{A}^{\dagger})_{ij}=A^*_{ji} \tag{19}$$

כלומר, חילוף אינדקסים והצמדה.

אם המטריצה $\hat{A}$ ממשית ה- adjoint שלה נקראת ה-transpose שלה.

ה- adjoint של וקטור עמודה $\vec{a}=\begin{pmatrix}a_1\\a_2\\\vdots\\a_M\end{pmatrix}$ הינו וקטור שורה שהאלמנטים שלו הם הצמודים הקומפלקסים של האלמנטים של $\vec{a}$:

$$\vec{a}^{\dagger}=(a_1^*,a_2^*,\ldots,a_M^*) \tag{20}$$

אם $\vec{a}$ ו- $\vec{b}$ הינם שני וקטורי עמודה בעלי M אלמנטים, ניתן להגדיר את מכפלתם הפנימית באופן הבא:

$$\vec{a}^{\dagger}\vec{b}=(a_1^*,a_2^*,\ldots,a_M^*)\begin{pmatrix}b_1\\b_2\\\vdots\\b_M\end{pmatrix}=a_1^*b_1+a_2^*b_2+\ldots+a_M^*b_M=\sum_{i=1}^{M}a_i^*b_i \tag{21}$$

אם שני הוקטורים ממשיים זו פשוט מכפלתם הסקלרית. (משוואה (3)).

ניתן להראות (תרגיל) כי מתקיים $(\hat{A}\hat{B})^{\dagger}=\hat{B}^{\dagger}\hat{A}^{\dagger}$.

בעזרת יחס זה ניתן להצמיד את משוואה (17) ולקבל:

$$\vec{b}^{\dagger}=\vec{a}^{\dagger}\hat{A}^{\dagger} \tag{22}$$

כאשר הוקטור $\vec{b}^{\dagger}$ הינו וקטור שורה בעל N אלמנטים:

$$b_i^*=\sum_{j=1}^{M}a_j^*(\hat{A}^{\dagger})_{ji}\underset{(19)}{=}\sum_{j=1}^{M}a_j^*\hat{A}^*_{ij}=\sum_{j=1}^{M}(\vec{a}_j\hat{A}_{ij})^*=\Big(\sum_{j=1}^{M}\vec{a}_j\hat{A}_{ij}\Big)^*;\ i=1,2,\ldots N \tag{23}$$

משוואה (23) הוא הצמוד הקומפלקסי של משוואה (18), בהמשך להגדרה שבמשוואה (20).

עבור מטריצות ריבועיות $(M=N)$ מתקיימות ההגדרות הבאות:

1. המטריצה נקראת אלכסונית אם כל האיברים שאינם על האלכסון מתאפסים:

$$A_{ij}=A_{ii}\delta_{ij} \tag{24}$$

2. העקבה (trace) של מטריצה $\hat{A}$ הינה סכום איברי האלכסון:

$$tr[\hat{A}]=\sum_i A_{ii} \tag{25}$$

3. מטריצת היחידה מוגדרת ע"י היחס:

$$\hat{1}\hat{A}=\hat{A}\hat{1}=\hat{A} \tag{26}$$

לכל מטריצה $\hat{A}$. האלמנטים של מטריצת היחידה הינם:

$$(\hat{1})_{ij}=\delta_{ij}. \tag{27}$$

4. המטריצה ההופכית למטריצה $\hat{A}$ מסומנת ע"י $\hat{A}^{-1}$ ומקיימת:

$$\hat{A}^{-1}\hat{A}=\hat{A}\hat{A}^{-1}=\hat{1} \tag{28}$$

5. מטריצה $\hat{A}$ נקראת אוניטרית אם המטריצה ההופכית לה שווה ל-adjoint שלה:

$$\hat{A}^{-1}=\hat{A}^{\dagger}. \tag{29}$$

מטריצה אוניטרית ממשית נקראת אורתוגונלית.

6. מטריצה $\hat{A}$ נקראת הרמיטית אם היא שווה ל-adjoint שלה (נקרא גם self-adjoint):

$$\hat{A}^{\dagger}=\hat{A} \Leftrightarrow A_{ji}^{*}=A_{ij} \tag{30}$$

מטריצה הרמיטית ממשית הינה מטריצה סימטרית.