<u>כימיה קוונטית</u>

"*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**, 714-733. Series A (page 729)

6.4.1929

<u>כימיה קוונטית</u>- ענף בכימיה העוסק בחקר תאורטי- חישובי של התכונות האלקטרוניות והמבניות של מערכות מולקולאריות (ולאחרונה גם מערכות ננו מטריות, מוצקים ופני שטח), הקשר של תכונות אלו לפעילות הכימית והפיזיקאלית של המערכת הרלוונטית, והיכולת לשלוט בפעילות זו.

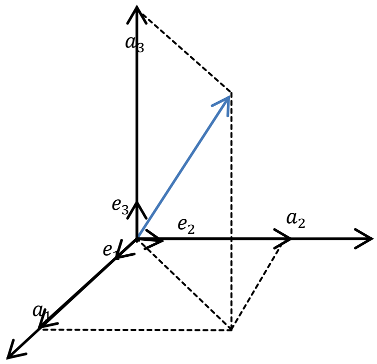
1. הקדמה מתמטית

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

א. אלגברה וקטורית בשלושה ממדים

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

$$\vec{a} = \vec{e_1}a_1 + \vec{e_2}a_2 + \vec{e_3}a_3 = \sum_i \vec{e_i}a_i \qquad (1)$$



כאשר $\vec{e_i}a_i$ הינו וקטור בכיוון $\vec{e_i}$ ובאורך a_i.

וקטורים אלו, המכונים וקטורי בסיס, 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 $\{\varepsilon_i\}$ 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 רכיביו לאורך הבסיס כוקטור עמודה 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 הסקאלרית של שני וקטורים מוגדרת ע״י:

$$\vec{a} \cdot \vec{b} \equiv a_1b_1 + a_2b_2 + a_3b_3 = \sum_i a_ib_i \qquad (3)$$

כאשר המכפלה הסקאלרית 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) ולהציבה בהגדרת המכפלה הסקאלרית (3) בכדי לקבל מידע על הדרישות מן הבסיס:

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = \sum_{i,j} \vec{e_i} \cdot \vec{e_j}a_ib_i \qquad (5)$$

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

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

כאשר δ_{ij} נקרא הדלתא של קרוניקר. כלומר על הבסיס להיות <u>אורתונורמאלי</u>.

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

$$\vec{a}=\sum_i \vec{e_i}a_i \;\Rightarrow\; \vec{e_j}\cdot\vec{a}=\sum_i\left(\vec{e_j}\cdot\vec{e_i}\right)a_i=\sum_i \delta_{ji}a_i=a_j$$

כלומר:

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

ניתן כעת להציב זאת במשוואה (1) ולקבל:

$$\vec{a}=\sum_i \vec{e_i}a_i=\sum_i \vec{e_i}\,\underbrace{(\vec{e_i}\cdot\vec{a})}_{\text{מספר}}=\underbrace{\left[\sum_i \vec{e_i}\otimes\vec{e_i}\right]}_{\text{מכפלה חיצונית}}\cdot\vec{a}=\hat{1}\cdot\vec{a}$$

ניתן להגדיר את המכפלה החיצונית
כך שתקיים את השוויון הזה.

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 (נתקבל על-ידי הפריסה בבסיס שלם).

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

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

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

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

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

$$\hat{o}\vec{a}=\hat{o}\sum_i \vec{e_i}a_i=\sum_i a_i\,\underbrace{\hat{o}e_i}$$

הפעולה על הבסיס
מגדירה את הפעולה
על הוקטור $\vec{a}$ הכללי.

אופרטור
ליניארי

כעת, כיוון שהפעולה $\hat{o}e_i$ מניבה וקטור אזי שניתן לכתבה כקומבינציה ליניארית של וקטורי הבסיס:

$$\hat{o}\vec{e_i} = \sum_{j=1}^{3} \vec{e_j} o_{ji} \qquad (11)$$

כאשר המספרים o_{ji} הינם מקדמי הפריסה של הוקטור $\hat{o}\vec{e_i}$ לאורך וקטורי הבסיס $\vec{e_j}$. 9 המספרים o_{ji} ניתנים לכתיבה <u>כמטריצה</u>:

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

כאשר o_{ji} נקראים אלמנטי המטריצה $\hat{o}$.

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:

$$\hat{C}\vec{e_j} = \sum_j \vec{e_i} C_{ij} = \left(\hat{A}\hat{B}\right)\vec{e_j} = \hat{A}\left(\hat{B}\vec{e_j}\right) = \hat{A}\left(\sum_k \vec{e_k} B_{kj}\right) = \sum_k \left(\hat{A}\vec{e_k}\right) B_{kj} = \sum_{k,i} \vec{e_i} A_{ik} B_{kj}$$

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 (והצגותיהן המטריציוניות) לא בהכרח חלופיים.

נגדיר את <u>יחס החילוף</u> באופן הבא:

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

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

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

ב. מטריצות

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

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

כאשר N=M המטריצה נקראת ריבועית.

אם מספר העמודות (M) 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-$\hat{B}$ לתת מטריצה $\hat{C}$ מסדר $N \times P$:

$$\hat{C} = \hat{A}\hat{B} \tag{15}$$

כאשר:

$$\hat{C} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots & A_{1M} \\ A_{21} & A_{22} & \dots & A_{2M} \\ \vdots & \ddots & & \\ A_{N1} & A_{N2} & \dots & A_{NM} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} & \dots & B_{1P} \\ B_{21} & B_{22} & \dots & B_{2P} \\ \vdots & \ddots & & \\ B_{M1} & B_{M2} & \dots & B_{MP} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \dots & C_{1P} \\ C_{21} & C_{22} & \dots & C_{2P} \\ \vdots & \ddots & & \\ C_{N1} & C_{N2} & \dots & C_{NP} \end{pmatrix}$$

ועל-כן האלמנטים של המטריצה $\hat{C}$ ניתנים על ידי:

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

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

$$\vec{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_M \end{pmatrix} \tag{16}$$

זוהי מטריצה מסדר $M \times 1$.

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

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

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

$$b_i = \sum_{j=1}^{M} A_{ij}a_j\ ;\ i = 1,2,\dots,N \tag{18}$$

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

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

כלומר, חילוף אינדקסים והצמדה.

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

ה-adjoint של וקטור עמודה $\vec{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_M \end{pmatrix}$ הינו וקטור שורה בעל אלמנטים שהם הצמודים הקומפלקסיים של האלמנטים של $\vec{a}$:

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

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

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

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

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

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

משוואה (23) היא הצמוד הקומפלקסי של משוואה (18), בהתאם להגדרה שבמשוואה (20). עבור <u>מטריצות ריבועיות</u> (N=M) מתקיימות ההגדרות הבאות:

1. המטריצה נקראת <u>אלכסונית</u> אם כל האיברים שאינם על האלכסון מתאפסים:

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

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

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

3. <u>מטריצת היחידה</u> מוגדרת ע"י היחס:

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

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

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

4. <u>המטריצה ההופכית</u> 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 <u>אוניטארית</u> אם המטריצה ההופכית לה שווה ל-adjoint שלה:

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

מטריצה אוניטארית ממשית נקראת <u>אורתוגונאלית</u>.

6. מטריצה $\hat{A}$ נקראת <u>הרמיטית</u> 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 <u>מטריצה סימטרית</u>. האיברים האלכסונים של מטריצה הרמיטית הם ממשיים ${A_{ii}}^{*} = A_{ii} \Rightarrow A_{ii} \in real$.