ΣΥΜΠΛΗΡΩΜΑ ΘΕΩΡΙΑΣ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 13

1. Η μέθοδος LCAO και η «μηχανική των μητρών»

Για τον αναγνώστη που ολοκλήρωσε τη μελέτη των δύο προηγούμενων κεφαλαίων (*Μόρια I* και *II*) θα είναι, βεβαίως, φανερό ότι το βασικό εργαλείο για τη μελέτη της μοριακής δομής –η μέθοδος LCAO– δεν είναι τίποτε άλλο παρά μια σειρά ασκήσεων στη διαγωνιοποίηση μητρών. Μια διαγωνιοποίηση που μπορέσαμε, βέβαια, να την κάνουμε «άπαξ διά παντός», ανάγοντάς την σε μια απλή εξίσωση διαφορών, χάρις στην ειδική μορφή της χαμιλτονιανής μήτρας για ένα σύστημα όμοιων πηγαδιών.

Από την άλλη μεριά, στο τέλος του Κεφαλαίου 3 (σελ. 170-71) κάναμε μια σύντομη εισαγωγή στη *θεμελιώδη ιδέα* ότι οι κβαντομηχανικές κυματοσυναρτήσεις ψ μπορούν πάντα να αναπαρασταθούν υπό μορφήν *διανυσμάτων στήλης* –με συνιστώσες τους συντελεστές του αναπτύγματος της ψ σε ένα σύστημα ορθογώνιων ιδιοσυναρτήσεων ψ_n– και οι κβαντομηχανικοί τελεστές A, υπό μορφήν *ερμιτιανών μητρών* άπειρης (εν γένει) διάστασης και με στοιχεία μήτρας $A_{nm} = (\psi_n, A\psi_m) = \int \psi_n^*(A\psi_n)\, dV$ όπου ψ_n το δεδομένο σύστημα ιδιοσυναρτήσεων. Και η αναπαράσταση αυτή είναι τέτοια ώστε να διατηρεί αυτούσια τη μορφή των κβαντομηχανικών εξισώσεων. Ώστε, παραδείγματος χάριν, η χρονανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger $H\psi = E\psi$ από διαφορική εξίσωση να μετατρέπεται σε μια *μορφολογικά ταυτόσημη* εξίσωση ιδιοτιμών για τη μήτρα H και το διάνυσμα στήλης ψ. Η κβαντομηχανική μετατρέπεται έτσι σε *μηχανική μητρών* (matrix mechanics) και σε αυτήν, πράγματι, τη μορφή την ανακάλυψε, για πρώτη φορά, ο Heisenberg το 1925. Ο σκοπός τούτου του συμπληρώματος θεωρίας είναι να σας βοηθήσει να συνειδητοποιήσετε ότι η μέθοδος LCAO όπως παρουσιάστηκε εδώ, δεν είναι παρά μια φυσιολογική –στην πραγματικότητα *η πιο φυσιολογική*– εφαρμογή της μηχανικής των μητρών, και να βλέπετε τις σχετικές εξισώσεις ως αυτονόητες. Σε αυτό το πνεύμα κάντε τα εξής:

α) Εξηγήστε –στον εαυτό σας ή σε κάποιον άλλο– γιατί η βασική εξίσωση $HC = EC$ της μεθόδου LCAO (σελ. 531 ή 615) είναι εκ των προτέρων προφανής και αναμενόμενη. Όμως υπό μία προϋπόθεση που καλείστε να φέρετε στην επιφάνεια και να συζητήσετε.

β) Δείξτε γενικότερα ότι η εξίσωση Schrödinger $H\psi = E\psi$ μετατρέπεται πάντα σε μια ταυτόσημη εξίσωση ιδιοτιμών με

$$\psi = \begin{pmatrix} c_2 \\ \\ \vdots \\ c_n \\ \vdots \end{pmatrix} \quad \text{και} \quad H = \begin{pmatrix} H_{11} \cdots H_{1n} \cdots \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ H_{n1} \cdots H_{nn} \cdots \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{pmatrix},$$

όπου c_n οι συντελεστές του αναπτύγματος της ψ σε μια τυχούσα ορθογώνια βάση ιδιοσυναρτήσεων και $H_{nm} = (\psi_n, H\psi_m)$ τα στοιχεία μήτρας της χαμιλτονιανής σε αυτή τη βάση. Τι είδους μήτρα είναι η H; Αποδείξτε το.

γ) Γράψτε τη μορφή που παίρνει η χρονεξαρτημένη εξίσωση Schrödinger στην παραπάνω αναπαράσταση.

Λύση

α) Η μέθοδος LCAO αποτελεί, όπως είπαμε, το πιο φυσιολογικό δυνατό παράδειγμα εφαρμογής της «φιλοσοφίας» της μηχανικής των μητρών. Κατά πρώτο λόγο διότι εδώ η ανάπτυξη της ψ υπό τη μορφή

$$\psi = c_1\,\psi_1 + c_2\,\psi_2 + \cdots + c_N\,\psi_N \tag{1}$$

έχει *άμεσο φυσικό νόημα*: Θυμηθείτε ότι στην περιοχή του κάθε ατόμου η ψ θα πρέπει να συμπίπτει με την αντίστοιχη τοπική ιδιοσυνάρτηση, οπότε δεν μπορεί παρά να είναι ένας κατάλληλος γραμμικός συνδυασμός αυτών των ιδιοσυναρτήσεων. Κατά δεύτερο λόγο διότι ο γραμμικός αυτός συνδυασμός είναι τώρα πεπερασμένος, οπότε θα είναι επίσης πεπερασμένες τόσο οι σχετικές μήτρες όσο και τα αντίστοιχα διανύσματα στήλης.

β) Όμως για να μπορεί να μετατραπεί η εξίσωση Schrödinger

$$H\psi = E\psi \;\;\Rightarrow\;\; H\left(\sum_n c_n\,\psi_n\right) = E\left(\sum_n c_n\,\psi_n\right) \tag{2}$$

σε μια *ταυτόμορφη* εξίσωση μητρών

$$\mathcal{H}C = EC \qquad \text{ή} \qquad \mathcal{H}\Psi = E\Psi \tag{3}$$

με

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} H_{11} & \cdots & H_{1N} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ H_{N1} & \cdots & H_{NN} \end{pmatrix} \quad \text{και} \quad C \equiv \Psi = \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix} \qquad \big(H_{nm} = (\psi_n, H\psi_m)\big)$$

θα πρέπει οι συναρτήσεις του γραμμικού συνδυασμού (1) να είναι *ορθογώνιες* και, βεβαίως, κανονικοποιημένες. Αν αυτό δεν σας έγινε φανερό όταν πρωτοσυζητήθηκε αυτό το θέμα (Κεφ. 3, σελ. 170-71 και Κεφ. 12, σελ. 529), ας ξαναδούμε τη σχετική απόδειξη. Γράφοντας την (2) με αθροιζόμενο δείκτη τον m αντί του n −δηλαδή ως $H\big(\sum_m c_m\,\psi_m\big) = E\big(\sum_m c_m\,\psi_m\big)$− και παίρνοντας το εσωτερικό γινόμενο των δύο μελών με την τυχούσα τοπική ιδιοσυνάρτηση ψ_n, θα έχουμε

$$\left(\psi_n, H\left(\sum_m c_m\,\psi_m\right)\right) = \left(\psi_n, E\left(\sum_m c_m\,\psi_m\right)\right),$$

απ' όπου, χρησιμοποιώντας τις γνωστές ιδιότητες του εσωτερικού γινομένου −π.χ., τη γραμμικότητα ως προς το δεύτερό του διάνυσμα− παίρνουμε

$$\sum_m c_m \big(\psi_n, H\psi_m\big) \equiv \sum_m \big(\psi_n, H\psi_m\big)\, c_m = E \sum_m \big(\psi_n, \psi_m\big)\, c_m. \tag{4}$$

Αν τώρα οι τοπικές ιδιοσυναρτήσεις *υποτεθούν* ορθογώνιες (και κανονικοποιημένες) θα είναι

$$\big(\psi_n, \psi_m\big) = \delta_{nm} \qquad \left(= \begin{cases} 1, & n = m \\ 0, & n \neq m \end{cases} \right)$$

οπότε η (4) θα γράφεται ως

$$\sum_m \big(\psi_n, H\psi_m\big)\, c_m \equiv \sum_m H_{nm} c_m = E \sum_m \delta_{nm} c_m = E c_n$$

και σε αυτή την τελική μορφή

$$\sum_m H_{nm} c_m = E c_n$$

αναγνωρίζεται αμέσως ως η εξίσωση ιδιοτιμών (3), όπως θέλαμε να αποδείξουμε.(*)

Όμως, στην περίπτωση που συζητάμε εδώ (μέθοδος LCAO), οι τοπικές ιδιοσυναρτήσεις ψ_n μόνο προσεγγιστικά μπορούν να θεωρηθούν ως ορθογώνιες, αφού για δύο γειτονικά άτομα σίγουρα θα *επικαλύπτονται* και επομένως το εσωτερικό τους γινόμενο

$$\big(\psi_n, \psi_{n\pm1}\big) = \int \psi_n \psi_{n\pm1}\, dx$$

παρ' ότι μικρό, σίγουρα δεν μηδενίζεται. Αν όμως αποφασίσουμε, για λόγους απλότητας, να το αγνοήσουμε −αυτό κάναμε στο κείμενο− τότε σίγουρα θα ισχύει αυτό που αποδείξαμε: Ότι δηλαδή η χρονανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger $H\psi = E\psi$, από διαφορική εξίσωση (αφού είναι $H = -(\hbar^2/2m)\nabla^2 + V$) μετατρέπεται στην ταυτόμορφη εξίσωση ιδιοτιμών για μήτρες

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi,$$

όπου $\mathcal{H}, \Psi$ η μήτρα και στήλη αντίστοιχα που αναπαριστούν τα H και ψ στην εκλεγείσα βάση $\psi_1, \ldots, \psi_N$. Σημειώστε ότι στα παραπάνω χρησιμοποιήσαμε −αντίθετα με ό,τι κάναμε στο κείμενο− διαφορετικά (αν και παρόμοια) σύμβολα για τον χαμιλτονιανό τελεστή και την αντίστοιχη μήτρα, όπως και για την κυματοσυνάρτηση και το αντίστοιχο διάνυσμα στήλης: H για τον τελεστή και $\mathcal{H}$

(*) Υπενθυμίζουμε ότι ο πρώτος δείκτης σε ένα στοιχείο μήτρας A_{ij} είναι ο δείκτης της γραμμής i και ο δεύτερος, ο δείκτης της γραμμής j. Έτσι, ένα άθροισμα της μορφής $\sum_j A_{ij} x_j$ αντιστοιχεί στον πολλαπλασιασμό της γραμμής i της μήτρας A με τη στήλη $X = \begin{pmatrix} x_i \\ \vdots \\ x_N \end{pmatrix}$ και επομένως μας δίνει το στοιχείο υπ' αριθμόν i της στήλης που προκύπτει από αυτόν τον πολλαπλασιασμό (της μήτρας A επί τη στήλη X).

για τη σχετική μήτρα, ψ για την κυματοσυνάρτηση και Ψ για την αντίστοιχη στήλη. Όμως ύστερα από ένα αρχικό στάδιο –όπου ο διαφορετικός συμβολισμός βοηθάει τον σπουδαστή να αποφύγει πιθανές συγχύσεις– η διάκριση αυτή δεν είναι πλέον αναγκαία και οι περισσότεροι φυσικοί χρησιμοποιούν τα σύμβολα H και ψ αδιακρίτως, είτε πρόκειται για τον συνήθη χαμιλτονιανό τελεστή και την κυματοσυνάρτηση είτε για την αναπαράστασή τους υπό μορφήν μήτρας και διανύσματος στήλης αντίστοιχα. Με αυτόν τον τρόπο εξασφαλίζεται όχι μόνο μια συμβολιστική οικονομία –στην οποία οι φυσικοί (ιδίως οι θεωρητικοί φυσικοί) αποδίδουν ιδιαίτερη σημασία– αλλά τονίζεται και συμβολιστικά το *αυτονόητο της ταυτομορφίας των σχετικών εξισώσεων*: Ότι πρόκειται για τις ίδιες ακριβώς εξισώσεις αλλά σε μια διαφορετική αναπαράσταση των μαθηματικών ποσοτήτων που εμφανίζονται σε αυτές. Μια αναπαράσταση που μπορεί να είναι είτε *ακριβής* –αν ως βάση έχει επιλεγεί ένα πλήρες σύστημα ιδιοσυναρτήσεων–, είτε *προσεγγιστική*, αν η βάση έχει περιοριστεί –όπως στη μέθοδο LCAO– σε έναν μικρό αριθμό κυματοσυναρτήσεων που θεωρούνται επαρκείς για την περιγραφή ενός υποσυνόλου φυσικών καταστάσεων του πλήρους προβλήματος. Στην περίπτωση LCAO, παραδείγματος χάριν, οι τοπικές ιδιοσυναρτήσεις $\psi_1, \ldots, \psi_N$, αποτελούν την κατάλληλη βάση για την *προσεγγιστική περιγραφή* της δεσμίδας των N καταστάσεων που προκύπτουν από μια αρχική ατομική στάθμη όταν υπάρχουν συνθήκες απεντοπισμού πάνω σε μια N-ατομική αλυσίδα.

Ως προς το «είδος» της μήτρας που αναπαριστά τη χαμιλτονιανή του συστήματος σε μια τυχούσα ορθογώνια βάση, αυτή θα είναι *ερμιτιανή*, το οποίο σημαίνει ότι τα συμμετρικά ως προς τη διαγώνιο στοιχεία της θα είναι συζυγείς μιγαδικοί αριθμοί. Θα είναι δηλαδή

$$H_{nm} = H^*_{mn}.$$

Απόδειξη: Ξεκινάμε από τον ορισμό

$$H_{nm} = \big(\psi_n, H\psi_m\big)$$

και χρησιμοποιούμε το γεγονός ότι ο H είναι ερμιτιανός τελεστής και επομένως θα μεταφέρεται χωρίς αλλαγή από το ένα διάνυσμα ενός εσωτερικού γινομένου στο άλλο. Θα είναι λοιπόν

$$H_{nm} = \big(\psi_n, H\psi_m\big) = \big(H\psi_n, \psi_m\big) = \big(\psi_m, H\psi_n\big)^* = H^*_{mn} \qquad \text{(ό.έ.δ.)}$$

όπου στην προτελευταία ισότητα κάναμε επίσης χρήση της ιδιότητας $(\psi, \phi) = (\phi, \psi)^*$ που ισχύει για ένα τυχόν εσωτερικό γινόμενο. Είναι φανερό ακόμα ότι η παραπάνω απόδειξη ισχύει όχι μόνο για τη χαμιλτονιανή αλλά και για έναν τυχόντα ερμιτιανό τελεστή. Οι μήτρες που αναπαριστούν τους ερμιτιανούς τελεστές σε μια *ορθοκανονική βάση* (δηλαδή σε μια βάση από ορθογώνια και κανονικοποιημένα διανύσματα) είναι πάντα ερμιτιανές. (Στην πραγματικότητα, έτσι προέκυψε η έννοια και ο ορισμός των ερμιτιανών μητρών: Ως αναπαραστάσεις των ερμιτιανών τελεστών.)

γ) Ύστερα από τα προηγούμενα, θα πρέπει βεβαίως να θεωρείται προφανές ότι, σε μια τυχούσα αναπαράσταση, η χαμιλτονιανή μήτρα $\mathcal{H}$ και το διάνυσμα στήλης $\Psi = \Psi(t)$ θα ικανοποιούν τη χρονεξαρτημένη εξίσωση Schrödinger

$$i\hbar\,\frac{\partial\Psi(t)}{\partial t}=\mathcal{H}\Psi(t), \tag{5}$$

ακριβώς όπως και στη συνήθη περιγραφή όπου ο H είναι ένας διαφορικός τελεστής και η κυματοσυνάρτηση ψ μια συνάρτηση της θέσης και του χρόνου. Σε μια προσεγγιστική περιγραφή ειδικότερα, όπου η βάση των κυματοσυναρτήσεων $\psi_1,\psi_2,\ldots,\psi_N$ είναι πεπερασμένη, η (5) είναι ένα γραμμικό διαφορικό σύστημα με αγνώστους τις συνιστώσες $c_1(t),\ldots,c_N(t)$ του διανύσματος $\Psi(t)$. Και αν η χαμιλτονιανή H –άρα και η αντίστοιχη μήτρα $\mathcal{H}$– είναι ανεξάρτητη του χρόνου, το διαφορικό σύστημα (5) θα έχει σταθερούς συντελεστές και η λύση του θα πρέπει να αναζητηθεί με τη γνωστή εκθετική αντικατάσταση(*)

$$\Psi(t)=\Psi(0)e^{-iEt/\hbar}, \tag{6}$$

όπου $\Psi(0)$ ένα σταθερό –δηλαδή ανεξάρτητο του χρόνου– διάνυσμα. Εισάγοντας την (6) στην (5) παίρνουμε

$$E\Psi(0)e^{-iEt/\hbar}=\big(\mathcal{H}\Psi(0)\big)e^{-iEt/\hbar}$$

που ικανοποιείται μόνο αν

$$\mathcal{H}\Psi(0)=E\Psi(0),$$

δηλαδή αν το σταθερό διάνυσμα $\Psi(0)$ είναι ένα από τα ιδιοδιανύσματα της $N\times N$ μήτρας $\mathcal{H}$. Αν συμβολίσουμε με $\Psi_1,\ldots,\Psi_N$ αυτά τα ιδιοδιανύσματα και με $E_1,\ldots,E_N$ τις αντίστοιχες ιδιοτιμές, τότε η γενική λύση της (5) θα είναι η

$$\Psi(t)=\sum_{n=1}c_n\Psi_n e^{-iE_nt/\hbar},$$

όπου c_n τυχόντες συντελεστές που θα προσδιοριστούν από την αρχική συνθήκη

$$\Psi(t)\Big|_{t=0}=\Phi(0),$$

δηλαδή την απαίτηση να συμπίπτει η κατάσταση του συστήματος με ένα δεδομένο αρχικό διάνυσμα $\Phi(0)$. Είναι σαφές ότι η αναπαράσταση υπό μορφή μητρών όχι μόνο διατηρεί αναλλοίωτη τη μορφή των κβαντομηχανικών εξισώσεων αλλά αποτελεί επιπλέον και μια θεμελιώδη προσεγγιστική διαδικασία όταν το κβαντομηχανικό μας σύστημα μπορεί να περιγραφεί ικανοποιητικά από ένα πεπερασμένο πλήθος βασικών καταστάσεων, οπότε το μαθηματικό μας πρόβλημα δεν είναι τίποτε περισσότερο από ένα *πρόβλημα ιδιοτιμών μιας πεπερασμένης ερμιτιανής μήτρας*.

Η «γλώσσα» των μητρών είναι μια εξίσου θεμελιώδης γλώσσα για την περιγραφή της κβαντομηχανικής όσο και η «γλώσσα» των διαφορικών εξισώσεων. Και δεν είναι τυχαίο ότι σε αυτή τη γλώσσα –τη γλώσσα των μητρών– την πρωτοανακάλυψε και τη διατύπωσε ο Heisenberg το 1925, απ' όπου και η αρχική ονομασία της *μηχανική των μητρών* (matrix mechanics).

(*) στην οποία απλώς –επειδή γνωρίζουμε το αποτέλεσμα– γράψαμε το εκθετικό ως $e^{-iEt/\hbar}$ αντί του συνήθους $e^{\rho t}$.