Chemia kwantowa — wstęp matematyczny

Leszek Stolarczyk

21 listopada 2000

1 Liczby zespolone

Zbiór liczb rzeczywistych oznaczamy przez $\mathbf{R}$, a zbiór liczb zespolonych przez $\mathbf{C}$. Liczba zespolona $z \in \mathbf{C}$ może być zapisana w postaci

$$z = a + bi \ , \quad \text{gdzie} \quad a, b \in \mathbf{R} \ , \tag{1}$$

a i jest tzw. jednostką urojoną, spełniającą warunek

$$i^2 = -1 \ . \tag{2}$$

Potocznie zapisuje się: $i = \sqrt{-1}$.

1. Dla każdej liczby zespolonej z danej w postaci (1) definiuje się liczbę zespoloną sprzężoną względem z:

$$z^* = a - bi \ . \tag{3}$$

   Spełnione jest:

$$zz^* = (a + bi)(a - bi) = a^2 + b^2 \ , \tag{4}$$

   a więc $zz^* \in \mathbf{R}$ i $zz^* \geq 0$. Oczywiście, $zz^* = 0$ wtedy i tylko wtedy, gdy $z = 0+0i = 0$.

2. Moduł liczby zespolonej z definiuje się jako

$$|z| = \sqrt{zz^*} = \sqrt{a^2 + b^2} \ . \tag{5}$$

   Z powyższej definicji wynika, że $|z|$ jest liczbą rzeczywistą nieujemną. $|z| = 0$ wtedy i tylko wtedy, gdy $z = 0$.

3. Dla każdej liczby zespolonej z danej w postaci (1) definiuje się
   – część rzeczywistą z:

$$\mathrm{Re}z = \frac{1}{2}(z + z^*) = a \ , \tag{6}$$

   – część urojoną z:

$$\mathrm{Im}z = \frac{-i}{2}(z - z^*) = b \ . \tag{7}$$

   $\mathrm{Re}z$ i $\mathrm{Im}z$ są więc liczbami rzeczywistymi.

4. Działania arytmetyczne w zbiorze liczb zespolonych: dla $z_1 = a + bi$ i $z_2 = c + di$ określa się:
   – sumę:
$$z_1 + z_2 = (a + bi) + (c + di) = (a + c) + (b + d)i \ , \tag{8}$$
   – iloczyn:
$$z_1 z_2 = (a + bi)(c + di) = ac + bci + adi + bdi^2 = (ac - bd) + (bc + ad)i \ . \tag{9}$$
   Oba działania są przemienne. Dla każdej liczby zespolonej $z \neq 0$ można skonstruować odwrotność z^{-1},
$$z^{-1} = \frac{z^*}{zz^*} = \frac{a - bi}{a^2 + b^2} \ , \tag{10}$$
   tak, że zachodzi
$$zz^{-1} = 1 \ . \tag{11}$$
   Działania arytmetyczne w zbiorze liczb zespolonych są więc analogiczne do działań w zbiorze liczb rzeczywistych.

5. Definicja liczby sprzężonej zespolonej (3), zastosowana do sumy i iloczynu liczb zespolonych, daje
$$(z_1 + z_2)^* = z_1^* + z_2^* \ , \tag{12}$$
$$(z_1 z_2)^* = z_1^* z_2^* \ . \tag{13}$$
   Także w zastosowaniu do obliczania odwrotności otrzymujemy
$$(z^{-1})^* = (z^*)^{-1} \ . \tag{14}$$

6. Dowodzi się, że
$$e^{\phi i} = \cos\phi + i \sin\phi \ , \quad \text{gdzie} \quad \phi \in \mathbf{R} \ , \tag{15}$$

7. Liczba zespolona $z \neq 0$ może być zapisana w tzw. postaci wykładniczej,
$$z = r\, e^{\phi i} \ , \tag{16}$$
   oraz w równoważnej postaci trygonometrycznej:
$$z = r \cos\phi + i\, r \sin\phi \ , \tag{17}$$
   gdzie r jest liczbą rzeczywistą nieujemną, a $\phi \in [0, 2\pi)$. Łatwo sprawdzić, że
$$r = |z| = \sqrt{a^2 + b^2} \ . \tag{18}$$
   Wielkość kątowa ϕ nazywana jest argumentem liczby z. Jest ona wyznaczona jako rozwiązanie układu równań
$$\begin{aligned} \cos\phi &= \tfrac{a}{\sqrt{a^2+b^2}} \ , \\ \sin\phi &= \tfrac{b}{\sqrt{a^2+b^2}} \ , \end{aligned} \tag{19}$$

należące do przedziału $[0, 2\pi)$. Dla $z = 0$ mamy $r = 0$, a wartość ϕ jest nieokreślona. Postacie: wykładnicza i trygonometryczna liczby zespolonej z są wygodne przy obliczaniu potęg z o dowolnym wykładniku całkowitym (dodatnim lub ujemnym), oraz ułamkowym (wyciąganie pierwi astków). W szczególności, odwrotność liczby z, patrz równ. (10), przedstawić można w postaciach:

$$z^{-1} = \frac{1}{r}\, e^{-\phi i} = \frac{1}{r}\, \cos\phi - \frac{i}{r}\, \sin\phi\ , \tag{20}$$

które wynikają z równ. (15) i (16).

8. Rozważmy wielomian stopnia n zmiennej zespolonej z, o współczynnikach zespolonych:

$$W^{(n)}(z) = a_n z^n + a_{n-1} z^{n-1} + \ldots + a_0\ . \tag{21}$$

Ważnym problemem jest określenie, czy taki wielomian ma pierwiastki (rozwiązania równania $W^{(n)}(z) = 0$). Tzw. podstawowe twierdzenie algebry glosi, źe wielomian (21) ma dokładni e n pierwiastków, $z_1, z_2, \ldots, z_n$, (niekoniecznie różnych), tak, że możliwe jest przedstawienie iloczynowe:

$$W^{(n)}(z) = a_n (z - z_1)(z - z_2) \cdots (z - z_n)\ . \tag{22}$$

Twierdzenie to nie zachodzi dla wielomianów zmiennej rzeczywistej. Np. wielomiany $W^{(2)}(x) = x^2 + 1$ i $W^{(4)}(x) = x^4 + 4x^2 + 3$ nie mają żadnych pierwiastków rze czywistych.

9. Liczby zespolone spełniające warunek

$$z^* = z\ , \tag{23}$$

(czyli liczby zespolone, których część urojona $\mathrm{Im}\, z = 0$) mają wszystkie własności arytmetyczne liczb rzeczywistych. Wygodnie będzie więc utożsamiać te liczby z liczbami rzeczywistymi. W t ym sensie będziemy dalej uważać zbiór liczb rzeczywistych $\mathbf{R}$ za podzbiór zbioru liczb zespolonych $\mathbf{C}$ (co zapisuje się w postaci $\mathbf{R} \subset \mathbf{C}$), a równanie (23) za warunek definiujący liczbę rzeczywistą.

10. Liczby zespolone spełniające warunek

$$z^* = -z\ , \tag{24}$$

(czyli liczby zespolone, których część rzeczywista $\mathrm{Re}\, z = 0$) nazywane są liczbami urojonymi. Liczby te można zapisać w postaci $z = bi$, gdzie b jest liczbą rzeczywistą. Suma dwóch liczb urojonych jest liczbą urojoną, ale iloczyn dwóch liczb urojonych jest zawsze liczbą rzeczywistą (ujemną).

2 Macierze

Macierzą $\boldsymbol{A}$ o wymiarach $M \times N$ nazywa się zbiór pewnych elementów $\{A_{mn}\}_{m=1,n=1}^{m=M,n=N}$, ułożonych w formie dwuwymiarowej tablicy:

$$\boldsymbol{A} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots & A_{1N} \\ A_{21} & A_{22} & \dots & A_{2N} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ A_{M1} & A_{M2} & \dots & A_{MN} \end{pmatrix} . \tag{25}$$

Gdy $N \neq M$, macierz taką nazywamy macierzą prostokątną, a gdy $N = M$, macierzą kwadratową. Pierwszy wskaźnik, $m = 1, 2, \dots, M$, numeruje wiersze macierzy, a drugi wskaźnik, $n = 1, 2, \dots, N$, numeruje kolumny macierzy. Gdy $M = 1$, macierz nazywa się macierzą (jedno)wierszową, a gdy $N = 1$, macierzą (jedno)kolumnową; takie macierze będą dalej oznaczane małymi liter ami pogrubionymi, np.

$$\boldsymbol{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_M \end{pmatrix} . \tag{26}$$

oznacza macierz kolumnową, gdzie dla wygody pominięto drugi wskaźnik (zawsze równy 1), np. $a_{11} = a_1$, $a_{21} = a_2$, itd. Elementy macierzy, A_{mn}, są zwykle liczbami należącymi d o pewnego zbioru $\mathbf{K}$, gdzie $\mathbf{K} = \mathbf{R}$ lub $\mathbf{K} = \mathbf{C}$. Zgodnie z uwagą 9 rozdziału 1 przyjmujemy, że $\mathbf{R} \subset \mathbf{C}$, i będziemy trak tować przypadek $\mathbf{K} = \mathbf{R}$ jako przypadek szczególny sytuacji ogólnej $\mathbf{K} = \mathbf{C}$.

1. Równość dwu macierzy, $\boldsymbol{A} = \boldsymbol{B}$, zachodzi, gdy mają te same wymiary i ich odpowiednie elementy są równe:
$$A_{mn} = B_{mn} . \tag{27}$$

2. Dodawanie macierzy jest określone dla macierzy o tych samych wymiarach $M \times N$:
$$\boldsymbol{C} = \boldsymbol{A} + \boldsymbol{B} , \tag{28}$$
gdy elementy macierzy $\boldsymbol{C}$ wyznaczone są w postaci:
$$C_{mn} = A_{mn} + B_{mn} . \tag{29}$$
Dodawanie macierzy jest przemienne. Istnieje macierz zerowa $\boldsymbol{O}$ (o elementach równych 0), taka, że dla dowolnej macierzy $\boldsymbol{A}$
$$\boldsymbol{A} + \boldsymbol{O} = \boldsymbol{A} . \tag{30}$$

Dla każdej macierzy $\boldsymbol{A}$ istnieje macierz przeciwna $-\boldsymbol{A}$ (o elementach przeciwnych, równych $-A_{mn}$), tak, że zachodzi

$$\boldsymbol{A} + (-\boldsymbol{A}) = \boldsymbol{A} - \boldsymbol{A} = \boldsymbol{O} \ . \tag{31}$$

Można też zdefiniować mnożenie macierzy przez liczbę:

$$\boldsymbol{C} = c\boldsymbol{A} \ , \tag{32}$$

gdy elementy macierzy $\boldsymbol{C}$ wyznaczone są w postaci:

$$C_{mn} = cA_{mn} \ . \tag{33}$$

3. Niech $\boldsymbol{A}$ jest macierzą o wymiarach $M \times K$, a $\boldsymbol{B}$ macierzą o wymiarach $K \times N$. Iloczynem tych macierzy nazywamy macierz $\boldsymbol{C}$ o wymiarach $M \times N$,

$$\boldsymbol{C} = \boldsymbol{A}\boldsymbol{B} \ , \tag{34}$$

której elementy oblicza się w sposób następujący:

$$C_{mn} = A_{m1}B_{1n} + A_{m2}B_{2n} + \ldots + A_{mK}B_{Kn} = \sum_{k=1}^{K} A_{mk}B_{kn} \ . \tag{35}$$

Można powiedzieć, że element C_{mn} powstaje w wyniku „pomnożenia” m-tego wiersza macierzy $\boldsymbol{A}$ przez n-tą kolumnę macierzy $\boldsymbol{B}$.

4. Gdy macierze $\boldsymbol{A}$, $\boldsymbol{B}$ są macierzami kwadratowymi o wymiarach $M \times M$, ich iloczyny $\boldsymbol{A}\boldsymbol{B}$ i $\boldsymbol{B}\boldsymbol{A}$ są także macierzami kwadratowymi o tych wymiarach i, naogół, $\boldsymbol{A}\boldsymbol{B} \neq \boldsymbol{B}\boldsymbol{A}$. W zbiorze macierzy kwadratowych, oprócz działań opisanych w p. 2, jest więc określone mnożenie (nieprzemienne). Z definicji dodawania (29) i mnożenia macierzy (??) wynika, że zachodzi rozdzielność dodawania względem mnożenia:

$$\begin{aligned} (\boldsymbol{A}+\boldsymbol{B})\,\boldsymbol{C} &= \boldsymbol{A}\boldsymbol{C} + \boldsymbol{B}\boldsymbol{C} \ , \\ \boldsymbol{C}\,(\boldsymbol{A}+\boldsymbol{B}) &= \boldsymbol{C}\boldsymbol{A} + \boldsymbol{C}\boldsymbol{B} \ . \end{aligned} \tag{36}$$

5. Mając daną macierz zespoloną $\boldsymbol{A}$ o wymiarach $M \times N$, można skonstruować pewne macierze z nią związane:

   (a) Macierz zespolona sprzężona $\boldsymbol{A}^* = \widetilde{\boldsymbol{A}}$, o takich samych wymiarach i o elementach sprzężonych zespolonych,

   $$\widetilde{A}_{mn} = A^*_{mn} \ . \tag{37}$$

   (b) Macierz transponowaną $\boldsymbol{A}^T = \widetilde{\boldsymbol{A}}$, o wymiarach $N \times M$ i elementach

   $$\widetilde{A}_{mn} = A_{nm} \ . \tag{38}$$

   Macierz transponowana $\boldsymbol{A}^T$ powstaje z macierzy $\boldsymbol{A}$ przez zamianę wierszy na kolumny i kolumn na wiersze, z pozostawieniem na miejscu tzw. elementów diagonalnych: $A_{11}, A_{22}, \ldots$;.

(c) Macierz hermitowsko sprzężoną $\boldsymbol{A}^\dagger = \widetilde{\boldsymbol{A}}$, o wymiarach $N \times M$ i elementach

$$\widetilde{A}_{mn} = A^*_{nm} \ . \tag{39}$$

Zachodzi oczywiście

$$\boldsymbol{A}^\dagger = (\boldsymbol{A}^*)^T = (\boldsymbol{A}^T)^* \ . \tag{40}$$

Na przykład, macierz hermitowsko sprzężona względem macierzy kolumnowej $\boldsymbol{a}$, patrz równ. (26), jest macierzą wierszową:

$$\boldsymbol{a}^\dagger = (a_1^*, a_2^*, \ldots, a_M^*) \ . \tag{41}$$

Zauważmy przy okazji, że mnożenie macierzy wierszowej $\boldsymbol{a}^\dagger$ przez macierz kolumnową $\boldsymbol{b}$, analogiczną do macierzy (26), daje macierz $\boldsymbol{a}^\dagger\boldsymbol{b}$, która jest macierzą o wymiarach 1×1, czyli pewną liczbą ze zbioru liczb $\mathbf{K}$: $\boldsymbol{a}^\dagger\boldsymbol{b} \in \mathbf{K}$.

Dwukrotne powtórzenie każdej z operacji (a-c) przywraca stan początkowy:

$$(\boldsymbol{A}^*)^* = (\boldsymbol{A}^T)^T = (\boldsymbol{A}^\dagger)^\dagger = \boldsymbol{A} \ . \tag{42}$$

Zastosowanie operacji (a-c) do sumy macierzy daje:

$$\begin{aligned} (\boldsymbol{A}+\boldsymbol{B})^* &= \boldsymbol{A}^* + \boldsymbol{B}^* \ , \\ (\boldsymbol{A}+\boldsymbol{B})^T &= \boldsymbol{A}^T + \boldsymbol{B}^T \ , \\ (\boldsymbol{A}+\boldsymbol{B})^\dagger &= \boldsymbol{A}^\dagger + \boldsymbol{B}^\dagger \ , \end{aligned} \tag{43}$$

a w przypadku iloczynu macierzy przez liczbę:

$$\begin{aligned} (c\boldsymbol{A})^* &= c^*\boldsymbol{A}^* \ , \\ (c\boldsymbol{A})^T &= c\boldsymbol{A}^T \ , \\ (c\boldsymbol{A})^\dagger &= c^*\boldsymbol{A}^\dagger \ . \end{aligned} \tag{44}$$

Z kolei, zastosowanie operacji (a-c) do iloczynu macierzy daje:

$$\begin{aligned} (\boldsymbol{AB})^* &= \boldsymbol{A}^*\boldsymbol{B}^* \ , \\ (\boldsymbol{AB})^T &= \boldsymbol{B}^T\boldsymbol{A}^T \ , \\ (\boldsymbol{AB})^\dagger &= \boldsymbol{B}^\dagger\boldsymbol{A}^\dagger \ . \end{aligned} \tag{45}$$

Odnotujmy zmianę porządku iloczynu w wyniku operacji (b) i (c).

6. Szczególną rolę w algebrze odgrywają macierze kwadratowe ($N = M$). Wśród macierzy kwadratowych wyróżnioną role odgrywają: (kwadratowa) macierz zerowa $\boldsymbol{O}$, o własnościach okreś lonych w równ. (30) i (31), oraz macierz jednostkowa,

$$\mathbf{1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \ldots & 0 \\ 0 & 1 & \ldots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \ldots & 1 \end{pmatrix} , \tag{46}$$

spełniająca rolę „jedynki” w mnożeniu macierzy:

$$\mathbf{1}\boldsymbol{A} = \boldsymbol{A}\mathbf{1} = \boldsymbol{A} \ . \tag{47}$$

7. Każdej macierzy kwadratowej $\boldsymbol{A}$ można przypisać liczbę $\det \boldsymbol{A}$, zwaną wyznacznikiem macierzy $\boldsymbol{A}$, zapisywaną także jako

$$\det \boldsymbol{A} = \begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots & A_{1M} \\ A_{21} & A_{22} & \dots & A_{2M} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ A_{M1} & A_{M2} & \dots & A_{MM} \end{vmatrix} , \tag{48}$$

a zdefinowaną formalnie w postaci

$$\det \boldsymbol{A} = \sum_{\sigma} \text{znak}(\sigma) A_{1\sigma(1)} A_{2\sigma(2)} \cdots A_{M\sigma(M)} , \tag{49}$$

gdzie sumowanie rozciąga się na wszystkie $M!$ permutacji zbioru wskaźników $1, 2, \dots, M$ numerujących kolumny macierzy $\boldsymbol{A}$, a $\text{znak}(\sigma)$ jest znakiem permutacji σ, przyjmując ym wartości $+1$ lub -1, w zależności od tego, czy permutacja ta jest parzysta, czy nieparzysta. Prosty przykład: wyznacznik macierzy $\boldsymbol{A}$ o wymiarach 2×2:

$$\det \boldsymbol{A} = \begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{vmatrix} = A_{11}A_{22} - A_{12}A_{21} . \tag{50}$$

W przypadku macierzy wyższych wymiarów efektywnym sposobem obliczania wyznaczników jest zastosowanie tzw. rozwinięcia Laplace'a (względem kolumn lub wierszy macierzy). Niektóre własno ści wyznacznika macierzy:

(a) Jeśli z macierzy $\boldsymbol{A}$ utworzyć nową macierz $\boldsymbol{A}'$ przez zamianę dwóch kolumn (lub dwóch wierszy), to $\det \boldsymbol{A}' = -\det \boldsymbol{A}$. Wynika stąd, że gdy dwie kolumny (lub dw a wiersze) macierzy $\boldsymbol{A}$ są identyczne, to $\det \boldsymbol{A} = 0$.

(b) Zachodzi

$$\det \boldsymbol{1} = 1 . \tag{51}$$

Dla każdej macierzy kwadratowej $\boldsymbol{A}$ mamy

$$\det(\boldsymbol{A}^T) = \det \boldsymbol{A} , \tag{52}$$

$$\det(\boldsymbol{A}^*) = \det(\boldsymbol{A}^\dagger) = (\det \boldsymbol{A})^* , \tag{53}$$

(c) Jeśli macierze $\boldsymbol{A}$ i $\boldsymbol{B}$ są macierzami kwadratowymi o tych samych wymiarach, to

$$\det(\boldsymbol{AB}) = \det(\boldsymbol{BA}) = \det \boldsymbol{A} \det \boldsymbol{B} . \tag{54}$$

8. Jeśli $\boldsymbol{A}$ jest macierzą kwadratową i $\det \boldsymbol{A} \neq 0$, to istnieje macierz odwrotna do macierzy $\boldsymbol{A}$, oznaczana przez $\boldsymbol{A}^{-1}$, taka, że

$$\boldsymbol{A}^{-1}\boldsymbol{A} = \boldsymbol{A}\boldsymbol{A}^{-1} = \boldsymbol{1} . \tag{55}$$

Z równ. (51), (54) i (55) wynika, że

$$\det(\boldsymbol{A}^{-1}) = (\det \boldsymbol{A})^{-1} \ . \tag{56}$$

Prosty przykład: macierz odwrotna do macierzy $\boldsymbol{A}$ o wymiarach 2×2:

$$\boldsymbol{A}^{-1} = \frac{1}{\det \boldsymbol{A}} \begin{pmatrix} A_{22} & -A_{12} \\ -A_{21} & A_{11} \end{pmatrix} , \tag{57}$$

gdzie $\det \boldsymbol{A}$ jest zdefiniowany w równ. (50).
Jeśli $\boldsymbol{A}$ i $\boldsymbol{B}$ są macierzami kwadratowymi o tych samych wymiarach i są odwracalne (czyli mają odwrotności), to ich iloczyn $\boldsymbol{AB}$ jest także macierzą odwracalną [bo wyznacznik (**??**) jest różny od zera] i zachodzi

$$\boldsymbol{AB}^{-1} = \boldsymbol{B}^{-1}\boldsymbol{A}^{-1} \ . \tag{58}$$

Tu, podobnie jak w przypadku operacji (b) i (c) w równ. (45), także zachodzi zmiana porządku iloczynu.

9. Rozważmy macierze zespolone ($\mathbf{K} = \mathbf{C}$). Macierz kwadratową $\boldsymbol{A}$ nazywamy:
– rzeczywistą, gdy
$$\boldsymbol{A}^* = \boldsymbol{A} \quad (\text{czyli } A^*_{mn} = A_{mn}) , \tag{59}$$
– symetryczną, gdy
$$\boldsymbol{A}^T = \boldsymbol{A} \quad (\text{czyli } A_{nm} = A_{mn}) , \tag{60}$$
– hermitowską, gdy
$$\boldsymbol{A}^\dagger = \boldsymbol{A} \quad (\text{czyli } A^*_{nm} = A_{mn}) , \tag{61}$$
– ortogonalną, gdy $\det \boldsymbol{A} \neq 0$ i zachodzi
$$\boldsymbol{A}^T = \boldsymbol{A}^{-1} , \tag{62}$$
– unitarną, gdy $\det \boldsymbol{A} \neq 0$ i zachodzi
$$\boldsymbol{A}^\dagger = \boldsymbol{A}^{-1} \ . \tag{63}$$
Z równ. (52), (56) i (62) wynika, że w przypadku macierzy ortogonalnej zachodzi
$$(\det \boldsymbol{A})^2 = 1 \ . \tag{64}$$
Podobnie, z równ. (53), (56) i (63) wynika, że w przypadku macierzy unitarnej zachodzi
$$|\det \boldsymbol{A})|^2 = 1 \ . \tag{65}$$
Gdy rozważamy macierze rzeczywiste ($\mathbf{K} = \mathbf{R}$), to równ. (59) jest zawsze spełnione, patrz uwaga 9 w rozdziale 1. W tym przypadku pojęcie macie rzy hermitowskiej pokrywa się z pojęciem macierzy symetrycznej, a pojęcie macierzy unitarnej pokrywa się z pojęciem macierzy ortogonalnej.