

Química Computacional

2024-2025

Paulo J. Costa

Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa
Computational Chemistry & Molecular Interactions Lab

Aula 1



Objectivos

Aprender os fundamentos teóricos dos principais métodos usados em química computacional:

- Cálculos de estrutura electrónica através da resolução da equação de Schrödinger
- Dinâmica Molecular
- Mecânica Estatística e Método de Monte Carlo

Familiarização com a linguagem de programação *python* e sua aplicação em química computacional

Métodos de Avaliação

- Exame (50 %)
- Nota Prática - Notebooks, trabalhos, participação, assiduidade (50 %)

Bibliografia

- A. Szabo and N. S. Ostlund, "*Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*" Dover Publications, New York, **1996**
- Mike P. Allen and Dominic J. Tildesley, "*Computer Simulation of Liquids*", Clarendon Press, Oxford, **1997**.
- Daan Frenkel and Berend Smit, "*Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*", 2nd edition, Academic Press, New York, **2002**.

Calendarização das Aulas

Fevereiro	19 Apresentação + Aula 1	
	26 Aula 2	
Março	5 Férias Carnaval	Férias de Carnaval: 03-03-2025 a 05-03-2025
	12 Aula 3	
	19 Aula 4	
	26 Aula 5	
Abril	2 Aula 6	
	9 Aula 7	
	16 Aula 8	
	23 Férias Páscoa	Férias da Páscoa: 17-04-2025 a 24-04-2025
	30 PYCHEM	Substituição
Maio	7 Aula 9	
	14 Aula 10	
	21 Aula 11	
	28 Aula 12	
Junho	4 Aula 13	
	11 Exame 1ª Época	13:00:00 16:00:00 03:00:00 1.3.15 1.3.20
Julho	1 Exame 2ª Época	13:00:00 16:00:00 03:00:00 1.3.33A
	24 Exame É. Especial	13:00:00 16:00:00 03:00:00 8.2.11

Horário de dúvidas: quarta-feira 15h-16h (marcação via email):
pjcosta@ciencias.ulisboa.pt

Aulas Práticas

As aulas práticas (sala 1.2.26.) terão duas componentes:

- Resolução de problemas
- Aplicação prática dos conceitos aprendidos usando a linguagem de programação *python*.

Atenção!

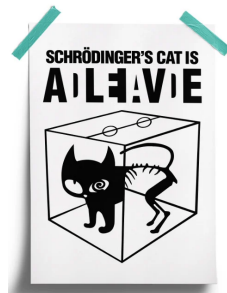
Sempre que possível, **deverão trazer o vosso computador portátil**. Não será necessária a instalação de software. Os trabalhos práticos serão realizados num Google Colab (<https://colab.google>). **É necessária uma conta Google**.

Serão fornecidas na aula prática mais instruções

Cálculos de estrutura electrónica (Química Quântica)

O nosso objectivo passa pela resolução da equação de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H} \Psi(\mathbf{r}, t)$$



Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger
1887–1961 (Fonte: wikipedia / www.redwolf.in)

1. Revisão Matemática | 1.1 Álgebra Linear

1.1.1. Vetores 3-dimensionais

Representação de Vetores

$$\vec{a} = \vec{e}_1 a_1 + \vec{e}_2 a_2 + \vec{e}_3 a_3 = \sum_{i=1}^3 \vec{e}_i a_i \quad (1)$$

$\vec{e}_i$ são vetores unitários mutuamente perpendiculares. Formam uma **base completa**: qualquer vector pode ser representado como uma combinação linear de $\vec{e}_i$.

Atenção

$\vec{e}_i$ são uma base completa mas **não única**. Podemos sempre escrever $\vec{a}$ usando outra base, e.g.

$$\vec{a} = \vec{e}_1 a'_1 + \vec{e}_2 a'_2 + \vec{e}_3 a'_3 = \sum_{i=1}^3 \vec{e}_i a'_i \quad (2)$$

1. Revisão Matemática | 1.1 Álgebra Linear

1.1.1. Vetores 3-dimensionais

Representação de Vetores: Matrizes

$$\mathbf{a} = \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{bmatrix} \text{ na base } \{\vec{e}_i\} \text{ ou } \mathbf{a}' = \begin{bmatrix} a'_1 \\ a'_2 \\ a'_3 \end{bmatrix} \text{ na base } \{\vec{e}_i\} \quad (3)$$

Vetores: Algumas operações e conceitos

$$\text{produto interno: } \vec{a} \cdot \vec{b} = a_1 b_1 + a_2 b_2 + \dots a_n b_n = \sum_{i=1}^N a_i b_i \quad (4)$$

$$\text{ou usando os vetores base } \vec{e}_i \text{ e } \vec{e}_j \text{ (3 dimensões): } \vec{a} \cdot \vec{b} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \vec{e}_i \cdot \vec{e}_j a_i b_j \quad (5)$$

1. Revisão Matemática | 1.1 Álgebra Linear

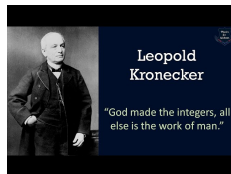
1.1.1. Vectores 3-dimensionais

Importante

Para que as **equações 4 e 5** sejam idênticas, é necessário que

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

δ_{ij} denomina-se delta de Kronecker



Leopold Kronecker 1823 - 1891 (Fonte: wikipedia)

1.1.1. Vetores 3-dimensionais

Importante

δ_{ij} é a forma matemática de escrever que os vetores base são

- mutuamente perpendiculares: **ortogonais**
- têm magnitude unitária: **normalizados**
- ortogonais e normalizados: **ortonormais**

Nota: a magnitude (módulo ou norma) de um vector é dada por

$$|\vec{a}| = \sqrt{a_1^2 + a_2^2 + a_3^2} \quad (7)$$

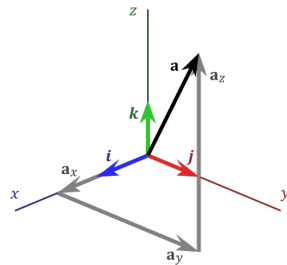
1. Revisão Matemática | 1.1 Álgebra Linear

1.1.1. Vetores 3-dimensionais

vectores base ortonormais ($\vec{e}_i, \vec{e}_j, \vec{e}_k$)

$$\vec{e}_i \cdot \vec{e}_j = |\vec{e}_i| |\vec{e}_j| \cos \theta = 1 \text{ se } i = j$$

$$\vec{e}_i \cdot \vec{e}_j = |\vec{e}_i| |\vec{e}_j| \cos \theta = 0 \text{ se } i \neq j$$



(Fonte: wikipedia)

1. Revisão Matemática | 1.1 Álgebra Linear

1.1.1. Vetores 3-dimensionais

Componente do vector $\vec{a}$ em $\vec{e}_j$

$$\vec{e}_j \cdot \vec{a} = \vec{e}_j \cdot \sum_{i=1}^3 \vec{e}_i a_i = \sum_{i=1}^3 a_i \vec{e}_j \cdot \vec{e}_i = \sum_{i=1}^3 a_i \delta_{ij} = a_j \quad (8)$$

considerando a **Equação 1** ($\vec{a} = \sum_{i=1}^3 \vec{e}_i a_i$)

$$\vec{a} = \sum_{i=1}^3 \vec{e}_i \underbrace{\vec{e}_i \cdot \vec{a}}_{a_i} = \sum_{i=1}^3 \vec{e}_i \overbrace{\vec{e}_i \cdot \vec{a}}^{\overbrace{1}^{\overleftrightarrow{1}}} = \overleftrightarrow{1} \cdot \vec{a} \text{ (relação de fecho)} \quad (9)$$

1. Revisão Matemática | 1.1 Álgebra Linear

1.1.1. Vectores 3-dimensionais

Nota

$$\overleftrightarrow{\mathbf{1}} = \sum_{i=1}^3 \vec{e}_i \vec{e}_i \quad (10)$$

é o tensor de segunda ordem **diádica unidade**. Pode ser escrito sob a forma da matriz unidade (identidade):

$$\overleftrightarrow{\mathbf{1}} = \mathbf{1} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (11)$$

Exemplos

E1.1 Mostre que $\overleftrightarrow{\mathbf{1}} \cdot \vec{a} = \vec{a}$

1.1.1. Vectores 3-dimensionais

Operadores - $\mathcal{O}$

Os operadores actuam sobre vectores transformando-os noutros vectores:

$$\mathcal{O}\vec{a} = \vec{b} \quad (12)$$

Um operador extremamente importante é o operador Hamiltoniano ($\hat{H}$) no contexto da equação de Schrödinger

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}, t) = E\Psi(\mathbf{r}, t) \quad (13)$$

1.1.1. Vectores 3-dimensionais

Operadores lineares

se para qualquer x e y

$$\mathcal{O}(x\vec{a} + y\vec{b}) = x\mathcal{O}\vec{a} + y\mathcal{O}\vec{b} \quad (14)$$

Recordemos que qualquer vector pode ser escrito em função da base $\{\vec{e}_i\}$. Como $\mathcal{O}\vec{e}_i$ também é um vector

$$\mathcal{O}\vec{e}_i = \sum_{j=1}^3 \vec{e}_j O_{ji} \quad (15)$$

O_{ji} é a componente do vector $\mathcal{O}\vec{e}_i$ em $\vec{e}_j$ (Equação 8)

1.1.1. Vectores 3-dimensionais

Operadores e matrizes

$$\mathcal{O}\vec{e}_i = \sum_{j=1}^3 \vec{e}_j O_{ji}$$

$$\mathcal{O}\vec{e}_1 = \vec{e}_1 O_{11} + \vec{e}_2 O_{21} + \vec{e}_3 O_{31}$$

$$\mathcal{O}\vec{e}_2 = \vec{e}_1 O_{12} + \vec{e}_2 O_{22} + \vec{e}_3 O_{32}$$

$$\mathcal{O}\vec{e}_3 = \vec{e}_1 O_{13} + \vec{e}_2 O_{23} + \vec{e}_3 O_{33}$$

Podemos portanto escrever a matriz $\mathbf{O}$ que é a representação do operador $\mathcal{O}$ na base $\vec{e}_i$

$$\mathbf{O} = \begin{bmatrix} O_{11} & O_{12} & O_{13} \\ O_{21} & O_{22} & O_{23} \\ O_{31} & O_{32} & O_{33} \end{bmatrix} \quad (16)$$

1.1.1. Vectores 3-dimensionais

Exemplos

E1.2 Mostre que

(a) $O_{ij} = \vec{e}_i \cdot \mathcal{O} \vec{e}_j$

(b) Se $\mathcal{O} \vec{a} = \vec{b}$ então $b_i = \sum_{j=1}^3 O_{ij} a_j$

1.1.2. Matrizes

Representação de operadores e multiplicação

O operador $\mathcal{C}$ é o produto de $\mathcal{A}$ e $\mathcal{B}$ ($\mathcal{C} = \mathcal{A}\mathcal{B}$). Se $\mathbf{A}$ e $\mathbf{B}$ são a matriz representação dos operadores $\mathcal{A}$ e $\mathcal{B}$, então $\mathbf{C} = \mathbf{AB}$.

A matriz representação do produto de dois operadores é igual ao produto das matrizes representação dos operadores.

Exemplos

E1.3 Mostre que se $\mathcal{C} = \mathcal{A}\mathcal{B}$, $\mathbf{C} = \mathbf{AB}$

1. Revisão Matemática | 1.1 Álgebra Linear

1.1.2. Matrizes

Produto de Matrizes

$$C_{ij} = \sum_k A_{ik} B_{kj} \quad (17)$$

Formula da multiplicação de duas matrizes **A** ($N \times M$) e **B** ($M \times P$), resultando na matriz **C** ($N \times P$).

$$\mathbf{AB} = \mathbf{C} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} \end{bmatrix} \quad (18)$$

$$c_{11} = a_{11} \times b_{11} + a_{12} \times b_{21} + a_{13} \times b_{31}$$

$$c_{12} = a_{11} \times b_{12} + a_{12} \times b_{22} + a_{13} \times b_{32}$$

...

1.1.2. Matrizes

Matrizes: definições importantes

Uma matriz $\mathbf{A}$ ($N \times M$) é um conjunto de valores $\{A_{ij}\}$, em geral complexos, com $i = 1, 2, \dots, N$ e $j = 1, 2, \dots, M$

Matriz Adjunta $\mathbf{A}^\dagger$

$$(\mathbf{A}^\dagger) = A_{ji}^*: \text{ onde } A_{ji}^* \text{ é complexo conjugado do elemento } A_{ij} \left(5 + \frac{3}{2}i \rightarrow 5 - \frac{3}{2}i\right) \quad (19)$$

Se todos os elementos de $\mathbf{A}$ são reais, a matriz adjunta é denominada de **transposta**

1. Revisão Matemática | 1.1 Álgebra Linear

1.1.2. Matrizes

Matrizes Quadradas: Propriedades importantes

Uma matriz é **diagonal** se $A_{ij} = A_{ii}\delta_{ij}$ (todos os elementos fora da diagonal são zero)

O **traço** de uma matriz é dado por $tr\mathbf{A} = \sum_i A_{ii}$

A matriz **unidade** (ou **identidade**) $\mathbf{1}$ é definida por $\mathbf{1A} = \mathbf{A1} = \mathbf{A}$ e tem elementos $(\mathbf{1})_{ij} = \delta_{ij}$

$\mathbf{A}^{-1}$ é a matriz **inversa** de $\mathbf{A}$, tal que $\mathbf{A}^{-1}\mathbf{A} = \mathbf{AA}^{-1} = \mathbf{1}$

Uma matriz é **unitária** se $\mathbf{A}^{-1} = \mathbf{A}^\dagger$. Uma matriz unitária real denomina-se **ortogonal**.

Uma matriz **Hermitiana** é a auto-adjunta: $\mathbf{A}^\dagger = \mathbf{A}$ (ou $A_{ji}^* = A_{ij}$). Uma matriz real Hermitiana denomina-se **simétrica**.

1.1.2. Matrizes

Exemplos

E1.4 Mostre que se $\mathbf{U}$ é unitária e $\mathbf{B} = \mathbf{U}^\dagger \mathbf{A} \mathbf{U}$, então, $\mathbf{A} = \mathbf{U} \mathbf{B} \mathbf{U}^\dagger$

1.1.3. Determinantes

Determinantes de matrizes quadradas

$$\det(\mathbf{A}) = |\mathbf{A}| = \begin{vmatrix} A_{11} & \dots & A_{1N} \\ \vdots & & \vdots \\ A_{N1} & & A_{NN} \end{vmatrix} = \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{p_i} \mathcal{P}_i A_{11} A_{22} \dots A_{NN} \quad (20)$$

onde $\mathcal{P}_i$ é o operador de permutação: permuta os índices de coluna de 1 a N e a soma é sobre $N!$. O termo p_i indica o número transposições necessárias para restaurar a ordem original $1, 2, \dots, N$. Só será importante verificar se o número é ímpar ou par.

1. Revisão Matemática | 1.1 Álgebra Linear

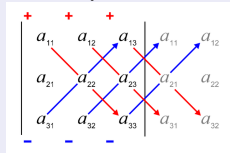
1.1.3. Determinantes

Determinantes de matrizes quadradas

Se $\mathbf{A} = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{bmatrix}$ O determinante de $\mathbf{A}$ é dado por

$$|\mathbf{A}| = (-1)^0 A_{11} A_{22} + (-1)^1 A_{12} A_{21} = A_{11} A_{22} - A_{12} A_{21}$$

Pictoricamente e para uma matriz 3×3



(Fonte: <https://www.wikidata.org/wiki/Q178546>)

1. Revisão Matemática | 1.1 Álgebra Linear

1.1.3. Determinantes

Determinantes: Propriedades importantes

1. Se cada elemento de uma linha ou coluna de $\mathbf{A}$ é zero então $|\mathbf{A}| = 0$
2. Se $(\mathbf{A})_{ij} = A_{ij}\delta_{ij}$ (matriz diagonal), então $|\mathbf{A}| = \prod_i A_{ii} = A_{11} \times A_{22} \times A_{33} \dots A_{NN}$
3. Uma troca de quaisquer duas colunas ou linhas de um determinante muda o seu sinal
4. $|\mathbf{A}| = (|\mathbf{A}^\dagger|)^*$
5. $|\mathbf{AB}| = |\mathbf{A}||\mathbf{B}|$
6. Se duas linhas ou colunas de $|\mathbf{A}|$ forem iguais, $|\mathbf{A}| = 0$
7. $|\mathbf{A}^{-1}| = (|\mathbf{A}|)^{-1}$
8. Se $\mathbf{A}$ é unitária, i.e. $\mathbf{AA}^\dagger = \mathbf{1}$, então $|\mathbf{A}|(|\mathbf{A}|)^* = 1$
9. Se $\mathbf{U}^\dagger \mathbf{O} \mathbf{U} = \mathbf{\Omega}$ e $\mathbf{U}^\dagger \mathbf{U} = \mathbf{U} \mathbf{U}^\dagger = \mathbf{1}$, então $|\mathbf{O}| = |\mathbf{\Omega}|$

1. Cálculos de estrutura electrónica (Química Quântica)

1.0 Prêambulo

1.1 Revisão Matemática | Álgebra Linear

1.1.1. Vectores 3-dimensionais

1.1.2. Matrizes

1.1.3. Determinantes