

Química Computacional

2024-2025

Paulo J. Costa

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

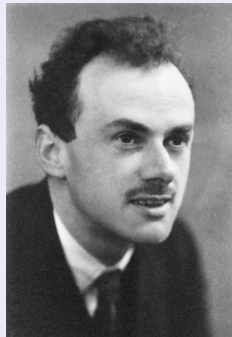
Aula 2



1. Revisão Matemática | 1.1 Álgebra Linear

1.1.4 Espaços Vectoriais a N -dimensões e a Notação de Dirac

Notação de Dirac



Paul Adrien Maurice Dirac (1902–1984)

(Fonte: wikipedia / www.redwolf.in)

1. Revisão Matemática | 1.1 Álgebra Linear

1.1.4 Espaços Vectoriais a N -dimensões e a Notação de Dirac

Notação de Dirac

Simplifica a generalização dos conceitos da algebra vectorial para espaços N -dimensionais onde os vectores podem ser complexos

$\vec{e}_i \Rightarrow$ vectores base no espaço tridimensional

$|i\rangle \Rightarrow$ vectores base *ket* num espaço de N dimensões ($N = 1, 2, \dots, N$)

se $|i\rangle$ for uma base completa, podemos escrever qualquer vector *ket* $|a\rangle$ como uma combinação linear dos vectores base

$$|a\rangle = \sum_{i=1}^N |i\rangle a_i \quad (1)$$

1. Revisão Matemática | 1.1 Álgebra Linear

1.1.4 Espaços Vectoriais a N -dimensões e a Notação de Dirac

Notação de Dirac

$$|a\rangle = \sum_{i=1}^N |i\rangle a_i$$

Tal como para o espaço a 3 dimensões, a matriz representação do vector $|a\rangle$ na base $|i\rangle$ pode ser escrito como um vector coluna

$$\mathbf{a} = \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ \vdots \\ a_N \end{bmatrix} \quad (2)$$

1.1.4 Espaços Vectoriais a N -dimensões e a Notação de Dirac

Notação de Dirac

A adjunta da matriz $\mathbf{a}$ é a matriz linha

$$\mathbf{a}^\dagger = [a_1^* \quad a_2^* \quad a_3^* \quad \cdots \quad a_N^*] \quad (3)$$

que é a matriz representação do vector $bra \Rightarrow \langle a|$

1. Revisão Matemática | 1.1 Álgebra Linear

1.1.4 Espaços Vectoriais a N -dimensões e a Notação de Dirac

Notação de Dirac

Produto interno ou **produto escalar** entre um *bra* $\langle a|$ e um *ket* $|b\rangle$

$$\langle a|b\rangle = \langle a|b\rangle = \mathbf{a}^\dagger \mathbf{b} = \begin{bmatrix} a_1^* & a_2^* & a_3^* & \cdots & a_N^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \\ \vdots \\ b_N \end{bmatrix} = \sum_{i=1}^N a_i^* b_i \quad (4)$$

quadrado do módulo de um vector

$$\langle a|a\rangle = \sum_{i=1}^N a_i^* a_i = \sum_{i=1}^N |a_i|^2 \Rightarrow \text{sempre real e positivo} \quad (5)$$

1. Revisão Matemática | 1.1 Álgebra Linear

1.1.4 Espaços Vectoriais a N -dimensões e a Notação de Dirac

Generalização: 3D $\Rightarrow$ ND

$$\{\vec{e}_i\}, i = 1, 2, 3$$

$$|i\rangle, i = 1, 2, \dots, N$$

$$\vec{a} = \sum_{i=1}^3 \vec{e}_i a_i$$

$$|a\rangle = \sum_{i=1}^N |i\rangle a_i$$

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = \sum_{i=1}^3 a_i b_i$$

$$\langle a|b\rangle = \sum_{i=1}^N a_i^* b_i$$

$$\vec{a} \cdot \vec{a} = \sum_{i=1}^3 a_i^2 = |\vec{a}|^2$$

$$\langle a|a\rangle = \sum_{i=1}^N a_i^* a_i = \sum_{i=1}^N |a_i|^2$$

1. Revisão Matemática | 1.1 Álgebra Linear

1.1.4 Espaços Vectoriais a N -dimensões e a Notação de Dirac

Operações com a notação de Dirac

Podemos idealizar uma **base completa** *bra* $\langle i|$

$$\langle a| = \sum_{i=1}^N a_i^* \langle i| \quad (6)$$

qualquer vector *bra* $\langle a|$ pode escrever-se como uma combinação linear de vectores base

Então, o produto interno $\langle a|b\rangle$

$$\langle a|b\rangle = \sum_{i=1}^N a_i^* \langle i| \sum_{j=1}^N |j\rangle b_j = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N a_i^* b_j \langle i|j\rangle \quad (7)$$

para a que a Equação 4 seja verdadeira, $\langle i|j\rangle = \delta_{ij}$

1. Revisão Matemática | 1.1 Álgebra Linear

1.1.4 Espaços Vectoriais a N -dimensões e a Notação de Dirac

Importante!

$$\langle a|b\rangle = \sum_{i=1}^N a_i^* \langle i| \sum_{j=1}^N |j\rangle b_j = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N a_i^* b_j \langle i|j\rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N a_i^* b_j \delta_{ij}$$

$$\delta_{ij} = \delta_{ji} = \begin{cases} 1 & \text{se } i = j \\ 0 & \text{se } i \neq j \end{cases}$$

um vector *ket* $|b\rangle$ pode ser representado por uma matriz coluna $\mathbf{b}$

um vector *bra* $\langle a|$ pode ser representado por uma matriz linha $\mathbf{a}^\dagger$

o seu produto escalar é o produto das matrizes representação

1. Revisão Matemática | 1.1 Álgebra Linear

1.1.4 Espaços Vectoriais a N -dimensões e a Notação de Dirac

Componente de um *ket* $|a\rangle$ em $|i\rangle$ / Componente de um *bra* $\langle a|$ em $\langle i|$

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

$$\langle j|a\rangle = \sum_{i=1}^N \langle j|i\rangle a_i = \sum_{i=1}^N \delta_{ji} a_i = a_j \quad (9)$$

$$\langle a|j\rangle = \sum_{i=1}^N a_i^* \langle i|j\rangle = \sum_{i=1}^N \delta_{ij} a_i = a_j^* \quad (10)$$

Note que $\langle j|a\rangle = (\langle a|j\rangle)^* = \langle a|j\rangle^*$

1. Revisão Matemática | 1.1 Álgebra Linear

1.1.4 Espaços Vectoriais a N -dimensões e a Notação de Dirac

Relação de fecho

$$|a\rangle = \sum_{i=1}^N |i\rangle \overbrace{a_i}^{\langle i|a\rangle} = \sum_{i=1}^N |i\rangle \langle i|a\rangle \quad (11)$$

e

$$\langle a| = \sum_{i=1}^N \overbrace{a_i^*}^{\langle a|i\rangle} \langle i| = \sum_{i=1}^N \langle a|i\rangle \langle i| \quad (12)$$

podemos então escrever

$$1 = \sum_{i=1}^N |i\rangle \langle i| \quad (\text{completude da base}) \quad (13)$$

1.1.4 Espaços Vectoriais a N -dimensões e a Notação de Dirac

Operadores ($\mathcal{O}$) em espaços vectoriais N -dimensionais e a notação de Dirac

Os operadores actuam sobre um *ket* $|a\rangle$ transformando-o num *ket* $|b\rangle$:

$$\mathcal{O}|a\rangle = |b\rangle \quad (14)$$

O operador é completamente determinado se conhecermos o seu efeito na base

$$\mathcal{O}|i\rangle = \sum_{j=1}^N |j\rangle O_{ji} = \sum_{j=1}^N |j\rangle (\mathbf{O})_{ji} \quad \text{com } \mathbf{O} \Rightarrow \text{representação matricial de } \mathcal{O} \quad (15)$$

1. Revisão Matemática | 1.1 Álgebra Linear

1.1.4 Espaços Vectoriais a N -dimensões e a Notação de Dirac

Operadores ($\mathcal{O}$) em espaços vectoriais N -dimensionais e a notação de Dirac

$$\mathcal{O} |i\rangle = \sum_{j=1}^N |j\rangle O_{ji} = \sum_{j=1}^N |j\rangle (\mathbf{O})_{ji}$$

multiplicando pelo *bra* $\langle k|$

$$\langle k| \mathcal{O} |i\rangle = \sum_{j=1}^N \langle k|j\rangle (\mathbf{O})_{ji} = \sum_{j=1}^N \delta_{kj} (\mathbf{O})_{ji} = (\mathbf{O})_{ki} \quad (16)$$

1.1.4 Espaços Vectoriais a N -dimensões e a Notação de Dirac

Representação de operadores e multiplicação usando a notação de Dirac

Usando a relação de completude da base (Equação 13) podemos encontrar a matriz que representa o operador $\mathcal{C} = \mathcal{A}\mathcal{B}$ em função dos operadores $\mathcal{A}$ e $\mathcal{B}$

$$\begin{aligned}\langle i | \mathcal{C} | j \rangle &= (\mathbf{C})_{ji} = \langle i | \mathcal{A} \mathcal{B} | j \rangle = \langle i | \mathcal{A} \left(\sum_{k=1}^N |k\rangle \langle k| \right) \mathcal{B} | j \rangle \\ &= \sum_{k=1}^N \langle i | \mathcal{A} | k \rangle \langle k | \mathcal{B} | j \rangle = \sum_{k=1}^N (\mathbf{A})_{ik} (\mathbf{B})_{kj}\end{aligned}\tag{17}$$

1. Revisão Matemática | 1.1 Álgebra Linear

1.1.4 Espaços Vectoriais a N -dimensões e a Notação de Dirac

Operador adjunto ($\mathcal{O}^\dagger$)

Actuam sobre um *bra* $\langle a|$ transformando-o num *bra* $\langle b|$: $\langle a| \mathcal{O}^\dagger = \langle b|$

Representação matricial

Multiplicando por $\langle c|$ e $|c\rangle$

$$\langle a|\mathcal{O}|c\rangle = \langle c|b\rangle$$

$$\langle a|\mathcal{O}^\dagger|c\rangle = \langle b|c\rangle$$

Como $\langle b|c\rangle = \langle c|b\rangle^*$, então $\langle a|\mathcal{O}^\dagger|c\rangle = \langle c|\mathcal{O}|a\rangle^*$

Generalizando (uma vez que a , b e c são arbitários): $\langle i|\mathcal{O}^\dagger|j\rangle = (\mathbf{O}^\dagger)_{ij} = \langle j|\mathcal{O}|i\rangle^* = \mathcal{O}_{ji}^*$

A matriz representação de $\mathcal{O}^\dagger$ é a matriz adjunta da matriz representação do operador $\mathcal{O}$

1.1.4 Espaços Vectoriais a N -dimensões e a Notação de Dirac

Importante!

- Recorde: uma matriz adjunta de $\mathbf{A}$ é dada por $\mathbf{A}^\dagger$ e tem elementos A_{ji}^*
- Um **operador** é **Hermiteano** quando $\mathcal{O} = \mathcal{O}^\dagger$
- Os elementos da matriz representação de um operador Hermiteano satisfazem a condição $\langle i|\mathcal{O}|j\rangle = \langle i|\mathcal{O}^\dagger|j\rangle = \langle j|\mathcal{O}|i\rangle^*$

1. Revisão Matemática | 1.1 Álgebra Linear

1.1.5 Mudança de Base

E se quisermos mudar de base?

Recorde:

- Se $\{|i\rangle\}$ é completa e ortonormal ($\langle i|j\rangle = \delta_{ij}$ e $\sum_{k=1}^N |i\rangle \langle i| = 1$), podemos escrever qualquer *ket* na base $\{|i\rangle\}$
- A base $\{|i\rangle\}$ não é única. Poderíamos usar outra base completa e ortonormal, e.g. $\{|\alpha\rangle\}$

Então, como podemos expressar um *ket* como uma combinação linear de *kets* na base $\{|\alpha\rangle\}$ na base $\{|i\rangle\}$?

$$|\alpha\rangle = 1 |\alpha\rangle = \sum_{i=1}^N |i\rangle \langle i|\alpha\rangle = \sum_{i=1}^N |i\rangle U_{i\alpha} = \sum_{i=1}^N |i\rangle (\mathbf{U})_{i\alpha} \quad (18)$$

1. Revisão Matemática | 1.1 Álgebra Linear

1.1.5 Mudança de Base

E se quisermos mudar de base?

$$|\alpha\rangle = 1 |\alpha\rangle = \sum_{i=1}^N |i\rangle \langle i|\alpha\rangle = \sum_{i=1}^N |i\rangle U_{i\alpha} = \sum_{i=1}^N |i\rangle (\mathbf{U})_{i\alpha}$$

Acabámos de definir uma matriz transformação $(\mathbf{U})_{i\alpha} = U_{i\alpha} = \langle i|\alpha\rangle$

Fazendo a transformação na direcção oposta:

$$|i\rangle = 1 |i\rangle = \sum_{\alpha=1}^N |\alpha\rangle \langle \alpha|i\rangle = \sum_{\alpha=1}^N |\alpha\rangle U_{i\alpha}^* = \sum_{\alpha=1}^N |i\rangle (\mathbf{U}^\dagger)_{\alpha i} \quad (19)$$

Recorde que $\langle \alpha|i\rangle = \langle i|\alpha\rangle^* = U_{i\alpha}^* = (\mathbf{U}^\dagger)_{\alpha i}$

1.1.5 Mudança de Base

Matriz $\mathbf{U}$

Como as bases são ortonormais:

$$\delta_{ij} = \langle i|j \rangle = \sum_{\alpha=1}^N \langle i|\alpha \rangle \langle \alpha|j \rangle = \sum_{\alpha=1}^N (\mathbf{U}_{i\alpha})(\mathbf{U}_{\alpha j}^\dagger) = (\mathbf{U}\mathbf{U}^\dagger)_{ij}$$

ou seja, a matrix transformação $\mathbf{U}$ é **unitária**: $\mathbf{1} = \mathbf{U}\mathbf{U}^\dagger$

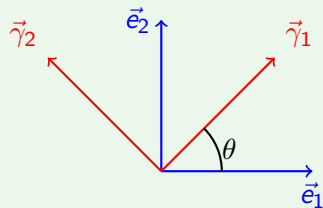
Duas bases ortonormais estão relacionadas por uma matriz unitária $\mathbf{U}$.

Os elementos da matrix transformação $\mathbf{U}$ são dados por produtos internos entre as duas bases: $(\mathbf{U})_{i\alpha} = U_{i\alpha} = \langle i|\alpha \rangle$

1.1.5 Mudança de Base

Exemplos

E2.1 Considere duas bases ortonormais $\{\vec{e}_i\}, i = 1, 2$ e $\{\vec{\gamma}_j\}, j = 1, 2$. Os vectores base fazem um angulo θ entre si. Mostre que a matriz $\mathbf{U}$ que relaciona as duas bases é unitária.



1.1.5 Mudança de Base

Matriz rotação

A matrix **U** pode ser definida como a representação matricial do **operador rotação**. Actua sobre um vector em $2D$ e devolve um novo vector que sofreu uma rotação an qual a origem dos vectores permaneceu inalterada

$$\mathbf{U} = \begin{bmatrix} \cos(\theta) & -\sin(\theta) \\ \sin(\theta) & \cos(\theta) \end{bmatrix} \quad (20)$$

1. Revisão Matemática | 1.1 Álgebra Linear

1.1.5 Mudança de Base

Relação entre matrizes representação de operadores

O - matriz representação do operador O
na base $\{\vec{e}_i\}$

$$O|i\rangle = \sum_{j=1}^N |j\rangle O_{ji}$$

Ω - matriz representação do operador O
na base $\{\vec{\alpha}_i\}$

$$O|\alpha\rangle = \sum_{\beta=1}^N |\beta\rangle O_{\beta\alpha}$$

$$\Omega_{\alpha\beta} = \langle\alpha|O|\beta\rangle = \langle\alpha|1O1|\beta\rangle = \sum_{ij} \langle\alpha|i\rangle \langle i|O|j\rangle \langle j|\beta\rangle = \sum_{ij} (\mathbf{U}^\dagger)_{\alpha i} (\mathbf{O})_{ij} (\mathbf{U})_{j\beta} \quad (21)$$

$$\Omega = \mathbf{U}^\dagger \mathbf{O} \mathbf{U} \text{ ou } \mathbf{O} = \mathbf{U} \Omega \mathbf{U}^\dagger \quad (22)$$

estão relacionadas por uma **transformação unitária**.

1. Revisão Matemática | 1.1 Álgebra Linear

1.1.5 Mudança de Base

Importante!

$$\Omega = U^\dagger O U \text{ ou } O = U \Omega U^\dagger$$

- as matrizes O e Ω estão relacionadas por uma transformação unitária
- Importância da transformação unitária: para qualquer operador Hermiteano cuja matriz representação numa base **não é diagonal**, é sempre possível encontrar uma base em que a matriz representação do operador **é diagonal**:

$$\Omega_{\alpha\beta} = \omega_{\alpha\beta} \delta_{\alpha\beta} = \omega_{\alpha} \delta_{\alpha\beta}$$

Extremamente importante para resolver **Equações de Valores Próprios**
(e.g. $H\psi = E\psi$)

1. Revisão Matemática | 1.1 Álgebra Linear

1.1.6 Equações de Valores Próprios

Importância

O nosso objectivo é conseguir resolução da equação de Schrödinger independente do tempo que é uma equação de **valores próprios**

$$H\psi = E\psi$$



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

1.1.6 Equações de Valores Próprios

Definições

Recorde que um operador actua sobre um vector, devolvendo outro vector

$$\mathcal{O} |\alpha\rangle = |\beta\rangle \quad (23)$$

Se um operador $\mathcal{O}$ actuar sobre um vector $|\alpha\rangle$ e o vector resultante for simplesmente uma constante multiplicada por $|\alpha\rangle$, estamos na presença de uma **equação de valores próprios**

$$\mathcal{O} |\alpha\rangle = \omega_\alpha |\alpha\rangle \quad (24)$$

1.1.6 Equações de Valores Próprios

Propriedades de operadores Hermiteanos ($\mathcal{O}^\dagger = \mathcal{O}$)

$$\mathcal{O} |\alpha\rangle = \omega_\alpha |\alpha\rangle \quad (25)$$

(iremos escolher vectores próprios normalizados, $\langle\alpha|\alpha\rangle = 1$)

- Os valores próprios de um operador Hermiteano são reais: $\omega_\alpha = \omega_\alpha^*$
- Os vectores próprios de um operador Hermiteano são ortogonais: $\langle\alpha|\beta\rangle = 0$ se $\omega_\alpha \neq \omega_\beta$
- Também é possível demonstrar que os vectores próprios $\{\alpha\}$ de um operador Hermiteano podem ser escolhidos de modo a formarem um conjunto ortonormal, $\langle\alpha|\beta\rangle = \delta_{\alpha\beta}$

1. Cálculos de estrutura electrónica (Química Quântica)

1.1 Revisão Matemática | Álgebra Linear

1.1.4 Espaços Vectoriais a N -dimensões e a Notação de Dirac

1.1.5 Mudança de Base

1.1.6 Equações de Valores Próprios