Química Computacional

2024-2025

Paulo J. Costa
Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa
Computational Chemistry & Molecular Interactions Lab

Aula 3

1.1.5 Mudança de Base

Relação entre matrizes representação de operadores

$\mathbf{O}$ - matriz representação do operador O na base $\{|i\rangle\}$

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

$\mathbf{\Omega}$ - matriz representação do operador O na base $\{|\alpha\rangle\}$

$$\mathcal{O}\,|\alpha\rangle = \sum_{\beta=1}^{N} |\beta\rangle\, \Omega_{\beta\alpha}$$

$$\mathbf{\Omega}_{\alpha\beta} = \langle\alpha|\mathcal{O}|\beta\rangle = \langle\alpha|1\mathcal{O}1|\beta\rangle = \sum_{ij} \langle\alpha|i\rangle\,\langle i|\mathcal{O}|j\rangle\,\langle j|\beta\rangle = \sum_{ij} (\mathbf{U}^{\dagger})_{\alpha i}(\mathbf{O})_{ij}(\mathbf{U})_{j\beta} \qquad (1)$$

Nota que como arbitrariamente definimos $(\mathbf{U})_{i\alpha} = U_{i\alpha} = \langle i|\alpha\rangle \rightarrow \langle\alpha|i\rangle \neq U_{\alpha i}$ então $\langle\alpha|i\rangle = \langle i|\alpha\rangle^{*} = U^{*}_{i\alpha} = (\mathbf{U}^{\dagger})_{\alpha i}$

1.1.5 Mudança de Base

Relação entre matrizes representação de operadores

$\mathbf{O}$ - matriz representação do operador O na base $\{|i\rangle\}$

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

$\boldsymbol{\Omega}$ - matriz representação do operador O na base $\{|\alpha\rangle\}$

$$\mathcal{O}\,|\alpha\rangle = \sum_{\beta=1}^{N} |\beta\rangle\, \Omega_{\beta\alpha}$$

$$\boldsymbol{\Omega}_{\alpha\beta} = \langle\alpha|\mathcal{O}|\beta\rangle = \langle\alpha|1\mathcal{O}1|\beta\rangle = \sum_{ij}\langle\alpha|i\rangle\,\langle i|\mathcal{O}|j\rangle\,\langle j|\beta\rangle = \sum_{ij}(\mathbf{U}^{\dagger})_{\alpha i}(\mathbf{O})_{ij}(\mathbf{U})_{j\beta} \tag{2}$$

$$\boldsymbol{\Omega} = \mathbf{U}^{\dagger}\mathbf{O}\mathbf{U} \text{ ou } \mathbf{O} = \mathbf{U}\boldsymbol{\Omega}\mathbf{U}^{\dagger} \tag{3}$$

As matrizes $\mathbf{U}$ e $\boldsymbol{\Omega}$ estão relacionadas por uma transformação unitária.

1.1.5 Mudança de Base

Importante!

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

- as matrizes $\mathbf{O}$ e $\mathbf{\Omega}$ 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:

$$\mathbf{\Omega}_{\alpha\beta} = \boldsymbol{\omega}_{\alpha\alpha}\boldsymbol{\delta}_{\alpha\beta} = \boldsymbol{\omega}_{\alpha}\delta_{\alpha\beta}$$

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

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

$$\mathcal{O}\left|\alpha\right\rangle = \left|\beta\right\rangle \tag{4}$$

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

$$\mathcal{O}\left|\alpha\right\rangle = \omega_\alpha \left|\alpha\right\rangle \tag{5}$$

1.1.6 Equações de Valores Próprios

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

$$\mathcal{O}\,|\alpha\rangle = \omega_\alpha\,|\alpha\rangle \tag{6}$$

(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, $\langle\alpha|\beta\rangle = \delta_{\alpha\beta}$

1.1.6 Equações de Valores Próprios

Diagonalização de Matrizes e Equações de Valores Próprios

A matriz representação de um operador Hermiteano $\mathcal{O}$ numa base arbitrária $\{|i\rangle\}$ geralmente **não é diagonal** ...

... contudo, a sua matriz representação numa base formada pelos seus vectores próprios **é diagonal**.

$$\begin{aligned} &\mathcal{O}\,|\alpha\rangle = \omega_\alpha\,|\alpha\rangle \equiv \\ &\overbrace{\langle\beta|\mathcal{O}|\alpha\rangle}^{O_{\beta\alpha}} = \omega_\alpha\,\langle\beta|\alpha\rangle = \omega_\alpha\delta_{\beta\alpha} \equiv \\ &O_{\beta\alpha} = \omega_\alpha\delta_{\beta\alpha} \text{ definição de elementos de uma martiz diagonal!} \end{aligned} \tag{7}$$

1.1.6 Equações de Valores Próprios

Diagonalização de Matrizes e Equações de Valores Próprios

$\mathcal{O}\,|\alpha\rangle = \omega_\alpha\,|\alpha\rangle$ e $O_{\beta\alpha} = \omega_\alpha \delta_{\beta\alpha}$

Então, a resolução de uma equação de valores próprios pode ser posta da seguinte forma:

Dada a matriz representação, $\mathbf{O}$ *de um operador Hermiteano* $\mathcal{O}$ *na base ortonormal* $\{|i\rangle\}$*, queremos encontrar a base ortonormal* $\{|\alpha\rangle\}$ *na qual a matriz representação* $\boldsymbol{\Omega}$ *de* $\mathcal{O}$ *é diagonal: queremos diagonalizar a matriz* $\mathbf{O}$

1.1.6 Equações de Valores Próprios

Diagonalização de Matrizes e Equações de Valores Próprios

Para resolver uma equação de valores próprios, queremos diagonalizar a matriz $\mathbf{O}$. Como? **Usando transformações unitárias!**

Queremos encontrar a matriz unitária $\mathbf{U}$ ($\mathbf{U}^\dagger = \mathbf{U}^{-1}$) que converte $\mathbf{O}$ na matriz diagonal $\boldsymbol{\Omega}$

$$\boldsymbol{\Omega} = \mathbf{U}^\dagger \mathbf{O} \mathbf{U} = \boldsymbol{\omega} = \begin{bmatrix} \omega_1 & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & \omega_N \end{bmatrix} = \omega_\alpha \delta_{\alpha\beta} \tag{8}$$

Mas como encontramos a matriz $\mathbf{U}$?

1.1.6 Equações de Valores Próprios

Métodos para dioagonalizar matrizes

Existem vários métodos computacionais implementados que dada uma matriz $\mathbf{O}$ devolvem $\boldsymbol{\omega}$ e $\mathbf{U}$ (e.g. em Numpy podemos usar a função `numpy.linalg.eig`)

Para efeitos de demonstração iremos considerar:

- Método do determinante secular
- Método da transformação unitária

1.1.6 Equações de Valores Próprios

Métodos para dioagonalizar matrizes: **determinante secular**

Dada uma matriz Hermiteana $\mathbf{O}$ $(N \times N)$ queremos encontrar a matriz $\mathbf{U}$ que diagonaliza $\mathbf{O}$. Para tal, queremos encontrar os vectores coluna $\mathbf{c}$ (vectores próprios de $\mathbf{O}$) e os correspondentes valores ω (valores próprios)

$\mathbf{Oc} = \omega\mathbf{c}$ que pode reescrever-se como $(\mathbf{O} - \omega\mathbf{1})\mathbf{c} = 0$

pode demonstrar-se que esta equação tem um solução não trivial (i.e. $\mathbf{c} \neq 0$) apenas se :

$$|\mathbf{O} - \omega\mathbf{1}| = 0 \quad \text{determinante secular} \tag{9}$$

polinómio de grau N na incógnita ω com N raízes $(\omega_\alpha; \alpha = 1, ..., N)$ que são os valores próprios da matriz $\mathbf{O}$

1.1.6 Equações de Valores Próprios

Métodos para dioagonalizar matrizes: determinante secular

$$|\mathbf{O} - \omega \mathbf{1}| = 0 \quad \text{determinante secular}$$
$$(\mathbf{O} - \omega \mathbf{1})\mathbf{c} = 0 \quad \text{equação de valores próprios}$$

- Encontrar os valores próprios ω usando o determinande secular
- Encontrar os vectores próprios substituinda na equação de valores próprios
- Contruir a matriz diagonal contendo os valores próprios ω
- Contrurir a matriz dos vectores próprios $\mathbf{c}$

$$\mathbf{O}\mathbf{c}^{\alpha} = \boldsymbol{\omega}\mathbf{c}^{\alpha} \quad (\alpha = 1, ..., N)\text{: forma matricial da equação de valores próprios} \tag{10}$$

1.1.6 Equações de Valores Próprios

Métodos para dioagonalizar matrizes: determinante secular

Recordemos também que como **O** é Hermiteana, os **valores próprios são reais** e os **vectores próprios são ortogonais**

$$\sum_{i=1}^{N} (c_i^{\alpha})^* c_i^{\beta} = \delta_{\alpha\beta} \tag{11}$$

Recordemos também que podemos impor que $\mathbf{c}^{\alpha}$ sejam normalizados:

$$\sum_{i=1}^{N} (c_i^{\alpha})^* c_i^{\alpha} = 1 \tag{12}$$

1.1.6 Equações de Valores Próprios

Exemplo

E3.1 Calcule os valores e os vectores próprios da matriz simétrica $\mathbf{O}$ (2×2) usando o método do determinante secular

$$\mathbf{O} = \begin{bmatrix} O_{11} & O_{12} \\ O_{21} & O_{22} \end{bmatrix}$$

1.1.6 Equações de Valores Próprios

Métodos para dioagonalizar matrizes: **determinante secular**

Verificámos que para uma matriz (2×2) os valores próprios são dados por:

$$\begin{aligned} \omega_1 &= \frac{1}{2}[O_{11} + O_{22} - [(O_{11} - O_{22})^2 + 4O_{12}O_{21}]^{\frac{1}{2}}] \\ \omega_2 &= \frac{1}{2}[O_{11} + O_{22} + [(O_{11} - O_{22})^2 + 4O_{12}O_{21}]^{\frac{1}{2}}] \end{aligned} \tag{13}$$

e por conseguinte, os vectores próprios são:

$$\begin{aligned} O_{11}c_1^i + O_{12}c_2^i &= \omega_i c_1^i \\ O_{21}c_1^i + O_{22}c_2^i &= \omega_i c_2^i \end{aligned} \quad i = 1, 2; \quad (c_1^i)^2 + (c_2^i)^2 = 1 \tag{14}$$

1.1.6 Equações de Valores Próprios

Métodos para dioagonalizar matrizes

Existem vários métodos computacionais implementados que dada uma matriz $\mathbf{O}$ devolvem $\boldsymbol{\omega}$ e $\mathbf{U}$ (e.g. em Numpy podemos usar a função `numpy.linalg.eig`)

Para efeitos de demonstração iremos considerar:

- Método do determinante secular ✓
- Método da transformação unitária

1.1.6 Equações de Valores Próprios

Métodos para dioagonalizar matrizes: transformação unitária

Encontrar directamente a matriz **U** que diagonaliza **O**

$$\mathbf{O} = \begin{bmatrix} O_{11} & O_{12} \\ O_{21} & O_{22} \end{bmatrix} \quad \mathbf{U} \begin{bmatrix} U_{11} & U_{12} \\ U_{21} & U_{22} \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{U}^{\dagger}\mathbf{O}\mathbf{U} = \begin{bmatrix} U_{11} & U_{21} \\ U_{12} & U_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} O_{11} & O_{12} \\ O_{12} & O_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} U_{11} & U_{12} \\ U_{21} & U_{22} \end{bmatrix} = \boldsymbol{\omega} = \begin{bmatrix} \omega_1 & 0 \\ 0 & \omega_2 \end{bmatrix} \tag{15}$$

1.1.6 Equações de Valores Próprios

Métodos para dioagonalizar matrizes: transformação unitária

Como $\mathbf{U}^\dagger\mathbf{U} = \mathbf{1}$ é possível impôr 3 contrangimentos (2 diagonais, 1 não diagonal)

$$\mathbf{U}^\dagger\mathbf{U} = \begin{bmatrix} U_{11}U_{11} + U_{21}U_{21} & U_{11}U_{12} + U_{21}U_{22} \\ U_{12}U_{11} + U_{22}U_{21} & U_{12}U_{12} + U_{22}U_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} = \mathbf{1} \tag{16}$$

forma mais geral de uma matriz unitária (ortogonal) e hermiteana

$$\mathbf{U} = \begin{bmatrix} cos\ \theta & sin\ \theta \\ sin\ \theta & -cos\ \theta \end{bmatrix} \tag{17}$$

1.1.6 Equações de Valores Próprios

Métodos para dioagonalizar matrizes: transformação unitária

Temos que garantir que

$$\mathbf{U}^{\dagger}\mathbf{O}\mathbf{U} = \begin{bmatrix} cos\ \theta & sin\ \theta \\ sin\ \theta & -cos\ \theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} O_{11} & O_{12} \\ O_{21} & O_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} cos\ \theta & sin\ \theta \\ sin\ \theta & -cos\ \theta \end{bmatrix}$$
$$= \begin{bmatrix} O_{11}\ cos^2\ \theta + O_{22}\ sin^2\ \theta + O_{12}\ sin\ 2\theta & \frac{1}{2}(O_{11} - O_{22})\ sin\ 2\theta - O_{12}\ cos\ 2\theta \\ \frac{1}{2}(O_{11} - O_{22})\ sin\ 2\theta - O_{12}\ cos\ 2\theta & O_{11}\ sin^2\ \theta + O_{22}\ cos^2\ \theta + O_{12}\ sin\ 2\theta \end{bmatrix} \tag{18}$$

é diagonal, portanto $\frac{1}{2}(O_{11} - O_{22})\ sin\ 2\theta - O_{12}\ cos\ 2\theta = 0$

$$\theta_0 = \frac{1}{2}\ tan^{-1}\frac{2O_{12}}{O_{11}O_{22}} = \frac{1}{2}\ arctan\frac{2O_{12}}{O_{11}O_{22}} \tag{19}$$

1.1.6 Equações de Valores Próprios

Métodos para dioagonalizar matrizes: transformação unitária

$$\theta_0 = \frac{1}{2}\ tan^{-1}\frac{2O_{12}}{O_{11}O_{22}} = \frac{1}{2}\ arctan\frac{2O_{12}}{O_{11}O_{22}}$$

Os valores próprios são então dados por:

$$\begin{aligned} \omega_1 &= O_{11}\ cos^2\ \theta_0 + O_{22}\ sin^2\ \theta_0 + O_{12}\ sin\ (2\theta_0) \\ \omega_2 &= O_{11}\ sin^2\ \theta_0 + O_{22}\ cos^2\ \theta_0 - O_{12}\ sin\ (2\theta_0) \end{aligned} \tag{20}$$

e os vectores próprios são dados pelas colunas da matriz **U**

$$\mathbf{U} = (\mathbf{c}^1\ \mathbf{c}^2) = \begin{bmatrix} c_1^1 & c_1^2 \\ c_2^1 & c_2^2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} cos\ \theta & sin\ \theta \\ sin\ \theta & -cos\ \theta \end{bmatrix} \tag{21}$$

1.2 Funções Ortogonais, Funções Próprias e Operadores

Funções completas e ortonormais: generalização da álgebra linear

Consideremos um conjunto infinito de funções $\{\psi_i(x), i = 1, 2, \dots\}$ que satisfazem a condição de ortonormalidade no intervalo $[x_1, x_2]$, i.e.

$$\int_{x_1}^{x_2} dx\, \psi_i^*(x)\psi_j(x) = \delta_{ij} \tag{22}$$

Agora, vamos assumir que qualquer função $a(x)$ pode ser escrita como uma combinação linear de funções base $\{\psi_i\}$

$$a(x) = \sum_i \psi_i(x) a_i \tag{23}$$

isto é, a base $\{\psi_i(x)\}$ **é completa**!

1.2 Funções Ortogonais, Funções Próprias e Operadores

Funções completas e ortonormais: generalização da álgebra linear

$\langle i|j\rangle = \delta_{ij}$ $\qquad$ $\int_{x_1}^{x_2} dx\, \psi_i^*(x)\psi_j(x) = \delta_{ij}$

$|a\rangle = \sum_i |i\rangle\, a_i$ $\qquad$ $a(x) = \sum_i \psi_i(x) a_i$

Seguindo a mesma analogia podemos determinar as suas componentes a_j em relação à base $\{\psi_i\}$ multiplicando $a(x)$ por $\{\psi_j^*\}$ e integrando

$$\int dx\, \psi_j^*(x) a(x) = \overbrace{\sum_i \int dx\, \psi_j^*(x)\psi_i(x)}^{\delta_{ji}}\, a_i = \sum_i \delta_{ji} a_i = a_j \tag{24}$$

1.2 Funções Ortogonais, Funções Próprias e Operadores

Funções completas e ortonormais: generalização da álgebra linear

Podemos usar a notação de dirac para representar o integral

$\int dx\, \psi_j^*(x)a(x) = \langle j|a\rangle = a_j$

Outras generalizações:

$\psi_i(x) \equiv |i\rangle$ $\quad$ $\psi_i^*(x) \equiv \langle i|$ $\quad$ "produto escalar": $\int dx\, a^*(x)b(x) \equiv \langle a|b\rangle$

$a(x) \equiv |a\rangle$ $\quad$ $a^*(x) \equiv \langle a|$ $\quad$ ortonormalidade: $\int dx\, \psi_i^*(x)\psi_j(x) \equiv \langle i|j\rangle$

1.2 Funções Ortogonais, Funções Próprias e Operadores

Operadores

Podemos então definir o operador $\mathcal{O}$ como uma entidade que actua sobre a função $a(x)$ e devolve a função $b(x)$

$$\mathcal{O}a(x) = b(x) \qquad \mathcal{O}\,|a\rangle = |b\rangle$$

$$a(x) \equiv |a\rangle \qquad a^*(x) \equiv \langle a|$$

O operador diz-se **não local** se para calcular $b(x)$ necessitamos de conhecer $a(x)$ para todos os valores de x (também chamados de **operadores integrais**).

O operador diz-se **local** se para calcular $b(x)$ no ponto x_0, necessitamos apenas de conhecer $a(x)$ num local infinitesimal próximo da vizinhança de x_o .

1.2 Funções Ortogonais, Funções Próprias e Operadores

Operadores

Se $\mathcal{O}\phi_\alpha(x) = \omega_\alpha \phi_\alpha(x)$, podemos afirmar que ϕ_α é a **função própria** do operador $\mathcal{O}$ com **valores próprios** ω_α

Multiplicando por $\phi_\alpha^*(x)$

$$\int dx\, \phi_\alpha^*(x) \mathcal{O} \phi_\alpha(x) = [\int dx\, \phi_\alpha^*(x)\phi_\alpha(x)]\omega_\alpha \qquad \langle\alpha|\mathcal{O}|\alpha\rangle = \langle\alpha|\alpha\rangle\,\omega_\alpha = \omega_\alpha$$

Estamos apenas interessados nas funções próprias e valores próprios de **operadores Hermiteanos**

$$\int dx\, a^*(x)\mathcal{O}b(x) = \int dx\, b(x)(\mathcal{O}a(x))^* = (\int dx\, b^*(x)\mathcal{O}a(x))^*$$

ou $\langle a|\mathcal{O}|b\rangle = \langle b|\mathcal{O}|a\rangle^*$

Sumário