Suplemento: Problemas de autovalores e autovetores

Introdução à Química Moderna

Prof. Guilherme Duarte, Ph. D.

1 Motivação

Quando trabalhamos com problemas em ciências da natureza, frequentemente encontramos problemas que têm a seguinte forma:

$$\hat{A}\vec{c} = \lambda\vec{c}. \tag{1}$$

Observe que na equação 1 temos uma matriz $\hat{A}$ operando sobre um vetor $\vec{c}$ produzindo o vetor $\vec{c}$ multiplicado por uma constante λ. Esse é um problema bastante comum em Físico-Química, mais notoriamente em Cinética Química e em Mecânica Quântica. Em cinética, por exemplo, podemos ter um sistema de duas espécies A e B em que cada espécie reaja em uma reação de primeira ordem para formar a outra:

$$\mathrm{A} \underset{\mathrm{k_{-1}}}{\overset{\mathrm{k_1}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{B} \tag{2}$$

Os parâmetros k_1 e k_{-1} são constantes cinéticas de primeira ordem. Essa reação reversível gera um problema de autovalores e autovetores:

$$\begin{aligned} -\frac{d[A]}{dt} &= k_1[A] - k_{-1}[B] \\ -\frac{d[C_2]}{dt} &= k_{-1}[B] - k_1[A]. \end{aligned} \tag{3}$$

Reorganizando os termos da equação 3, temos que:

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= -k_1[A] + k_{-1}[B] \\ \frac{d[B]}{dt} &= k_1[A] - k_{-1}[B]. \end{aligned} \tag{4}$$

O sistema de equações 4 pode ser representado em uma forma matricial:

$$\frac{d}{dt}\begin{pmatrix}[A]\\ [B]\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}-k_1 & k_{-1}\\ k_1 & -k_{-1}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}[A]\\ [B]\end{pmatrix} \tag{5}$$

Observe que o operador d/dt é matematicamente equivalente à matriz formada pelas constantes cinéticas, a quem chamaremos de $\hat{K}$. Uma reação de primeira ordem tem solução da forma $[C] = [C]_0\mathrm{e}^{at}$, logo podemos esperar que as soluções da equação 5 sejam da forma exponencial. Substituindo $[A] = [A]_0\mathrm{e}^{\lambda t}$ e $[B] = [B]_0\mathrm{e}^{\lambda t}$ na equação 4, temos que:

$$\begin{aligned} \lambda[A]_0\mathrm{e}^{\lambda t} &= -k_1[A]_0\mathrm{e}^{\lambda t} + k_{-1}[B]_0\mathrm{e}^{\lambda t} \\ \lambda[B]_0\mathrm{e}^{\lambda t} &= k_1[A]_0\mathrm{e}^{\lambda t} - k_{-1}[B]_0\mathrm{e}^{\lambda t}. \end{aligned} \tag{6}$$

Podemos remover $\mathrm{e}^{\lambda t}$ do sistema por ser comum a todos os termos, onde obtemos:

$$\begin{aligned} \lambda[A]_0 &= -k_1[A]_0 + k_{-1}[B]_0 \\ \lambda[B]_0 &= k_1[A]_0 - k_{-1}[B]_0, \end{aligned} \tag{7}$$

que é melhor representado por:

$$\lambda \begin{pmatrix} [A]_0 \\ [B]_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -k_1 & k_{-1} \\ k_1 & -k_{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} [A]_0 \\ [B]_0 \end{pmatrix} \iff \hat{K} \begin{pmatrix} [A]_0 \\ [B]_0 \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} [A]_0 \\ [B]_0 \end{pmatrix} \tag{8}$$

Observe que o problema cinético se converteu em um problema de autovalores e autovetores análogo à equação 1 e o problema é simplificado: ao invés de resolver equações diferenciais acopladas, você resolve um problema de autovalores que necessita apenas das constantes cinéticas e das concentrações iniciais das espécies de interesse.

Em mecânica quântica, problemas de autovalores e autovetores surgem ainda mais naturalmente quando levamos em consideração que a própria equação de Schrödinger é um problema de autovalores:

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \tag{9}$$

onde os autovalores correspondem à energia do sistema. De forma geral, para qualquer observável física que comute com o operador Hamiltoniano, $[\hat{H}, \hat{A}] = 0$, podemos afirmar que:

$$\hat{A}|\psi\rangle = a|\psi\rangle \tag{10}$$

2 Como resolver um problema de autovalores e autovetores

Observe que a equação $\hat{A}\vec{c} = \lambda\vec{c}$ pode ser reescrita como:

$$\hat{A}\vec{c} = \lambda\hat{I}\vec{c}, \tag{11}$$

onde $\hat{I}$ é a matriz identidade do sistema. Reorganizando a equação 11, temos que:

$$(\hat{A} - \lambda\hat{I})\vec{c} = \vec{0}. \tag{12}$$

Dizemos que λ é um **autovalor** de $\hat{A}$ se, e somente se:

$$\det(\hat{A} - \lambda\hat{I}) = 0. \tag{13}$$

A equação 13 é chamada de equação característica. Todo λ é associado a um **autovetor** tal que a equação 1 seja válida.

Por exemplo, considere o seguinte problema de autovalores:

$$\begin{pmatrix} 4 & -5 \\ 2 & -3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \tag{14}$$

Para resolver, inicialmente temos que subtrair $\lambda\hat{I}$:

$$\hat{A} - \lambda\hat{I} = \begin{pmatrix} 4 & -5 \\ 2 & -3 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \lambda & 0 \\ 0 & \lambda \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4-\lambda & -5 \\ 2 & -3-\lambda \end{pmatrix} \tag{15}$$

Calculamos, então, o determinante da matriz resultante e igualamos o polinômio característico resultante a zero:

$$\det(\hat{A}-\lambda\hat{I}) = \begin{vmatrix} 4-\lambda & -5 \\ 2 & -3-\lambda \end{vmatrix} = (4-\lambda)(-3-\lambda)+10 = \lambda^2-\lambda-2=0. \tag{16}$$

As raízes do polinômio encontrado são $\lambda_1 = -1$ e $\lambda_2 = 2$. Como o polinômio é de segundo grau, a matriz $\hat{A}$ tem dois autovalores. Para determinar os autovetores de $\hat{A}$, basta aplicar λ_i no sistema de equações. Para $\lambda_1 = -1$:

$$\begin{pmatrix} 4 & -5 \\ 2 & -3 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = -\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \iff \begin{cases} 4x-5y=-x \\ 2x-3y=-y \end{cases} \iff \begin{cases} 5x-5y=0 \\ 2x-2y=0 \end{cases} \tag{17}$$

Esse problema é fácil de ser resolvido: há infinitos valores de x e y que satisfazem esse sistema, desde que $x = y$. Todos eles, entretanto, são múltiplos do seguinte autovetor:

$$\vec{c}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{18}$$

A solução nula, com $x = y = 0$ é trivial e não pode ser um autovetor. Se fizermos o mesmo com $\lambda_2 = 2$, encontramos:

$$\vec{c}_2 = \begin{pmatrix} 5 \\ 2 \end{pmatrix} \tag{19}$$

e temos os dois autovetores da matriz $\hat{A}$.

2.1 Problema generalizado de autovalores

Em mecânica quântica, nós frequentemente usamos bases não-ortogonais para descrever problemas de interesse químico. Por exemplo, uma molécula de N_2, por exemplo, é representada como dois átomos de nitrogênio cada um com um conjunto próprio de orbitais atômicos que devem ser ortogonais entre si desde que estejam centrados no mesmo átomo. Se dois orbitais $2p$ estão centrados em átomos distintos, então eles **não são ortogonais**, o que dificulta o cálculo das propriedades eletrônicas da molécula mas que é fundamental para compreender o fenômeno da ligação química. Nesse caso, resolve-se um **problema generalizado de autovalores**. Considerando uma base não-ortogonal $\{|\phi_i\rangle\}_i$, temos que resolver:

$$(\boldsymbol{H}-\lambda\boldsymbol{S})|c\rangle = 0. \tag{20}$$

onde $\boldsymbol{H}$ é a matriz hamiltoniana, composta por elementos $H_{ij} = \langle\phi_i|H|\phi_j\rangle$, $\boldsymbol{S}$ é a matriz de sobreposição, composta por $S_{ij} = \langle\phi_i|\phi_j\rangle$ e $|c\rangle$ é um estado formado por uma combinação linear da base não-ortogonal $\{|\phi_i\rangle\}_i$:

$$|c\rangle = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \cdots \\ c_N \end{pmatrix} = c_1|\phi_1\rangle + c_2|\phi_2\rangle + \cdots + c_N|\phi_N\rangle \tag{21}$$

A solução do problema é idêntica à solução de um problema de autovalor tradicional:

$$\det(\boldsymbol{H}-\lambda\boldsymbol{S}) = 0. \tag{22}$$

Podemos usar a equação 22 para determinar os autovalores e os autovetores do operador Hamiltoniano. É importante perceber que se a matriz hamiltoniana tivesse sido definida em termos de seus autovetores, ela seria diagonal. Nessas condições a matriz de sobreposição seria igual a matriz identidade.

3 Leituras Recomendadas

[1] D. Summers & J. M. W. Scott. *Systems of First-Order Chemical Reactions*, Mathl. Comput. Modelling (1988), 10(12), 901-909.

[2] B. Ford & G. Hall. *The Generalized Eigenvalue Problem in Quantum Chemistry*, Comput. Phys. Comm. (1974), 8(5), 337-348.

[3] G. Strang. Álgebra Linear e Suas Aplicações. Tradução da 4^a edição norte-americana. São Paulo: Cengage Learning, 2009. Capítulo 5.