



Simulación con el método de HF para H_2

Castañeda Bagatella Diana Marlén

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Facultad de Ciencias Químicas

1 de diciembre de 2020

1 Planteamiento del problema

2 Algoritmo

- Pseudocódigo
- Código

3 Resultados

4 Conclusiones

Problemática

El método de Hartree-Fock (HF) es una forma aproximada de las ecuaciones de mecánica cuántica para fermiones.

Problema

- Considerar la reproducción computacional del artículo.
[1]
- Emplear los conocimientos del curso.
- Aplicar lo leído en Cuántica.
[2]

Las ecuaciones de HF están basadas en orbitales de una partícula, son más accesibles computacionalmente que los métodos basados en funciones de onda de muchas partículas.

Problema

Plantear un código C++, que genere las tablas y gráficos al compilarlo.

Propuesta

Método HF [1]

- Programar en clases.
- Generar un makefile.

Michael J. S. Dewar
and József Kelen
The University of Texas at Austin
Austin, 78712

LCAO MO Theory Illustrated by Its Application to H_2

A few years ago *ab initio* calculations, i.e., ones involving rigorous solution of some approximate formulation of the Schrödinger equation, could be carried out only for the simplest molecules, and even these taxed the capabilities of existing digital computers. Recently, however, this kind of approach has been extended to molecules large enough to be of chemical interest, partly through the development of more powerful computers (e.g., the CDC 6600) and partly through technical improvements in computational procedures.

These calculations are based on the Roothaan method, an approximation to the Hartree-Fock self-consistent field (SCF) treatment in which the individual orbitals ψ_i are approximated by linear combinations of a set of assumed functions ϕ_i

$$\psi_i = \sum_j c_{ij} \phi_j \quad (1)$$



potential energy due to their coulombic interaction; the Hamiltonian operator (\hat{H}) is therefore a sum of the corresponding operators, i.e.

$$\hat{H} = \hat{T}^A + \hat{T}^B + \hat{G}^{AA} + \hat{G}^{AB} + \hat{G}^{BA} + \hat{G}^{BB} \quad (2)$$

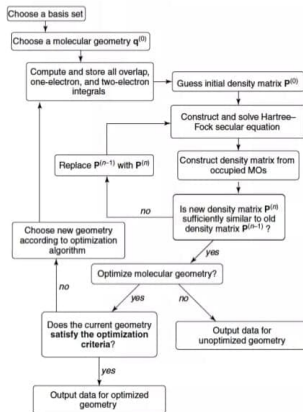
where the kinetic energy operators for nuclei (\hat{T}^A) and electrons (\hat{T}^B) are given by

$$\hat{T}^A = -\frac{\hbar^2}{2M}(\nabla_A^2 + \nabla_B^2); \quad \hat{T}^B = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) \quad (3)$$

M and m being the masses of a proton and an electron,

Figura: Artículo revisado. [1]

Diagrama



Cálculo

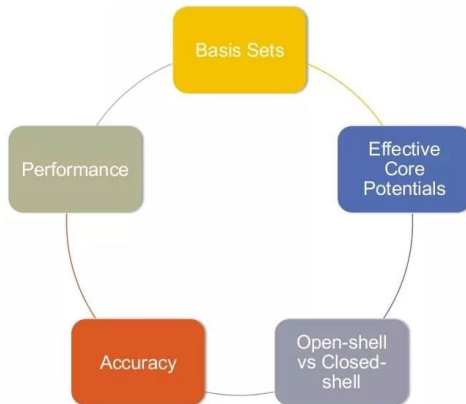


Figura: Aspectos prácticos del método de HF.

Main

- Se crea un objeto de la clase H2-HF y se ordena la exportación de datos en tablas.

```
#include <bits/stdc++.h>
#include <string>
#include "55-61.h"

using namespace std;

int main(int args, char *argv[]){
    if (args<4){
        cout << "Faltan argumentos" << endl;
        return 1;
    }

    Ec5561 tabla;
    tabla.exportartabla1(string(argv[1]));
    tabla.exportartabla2(string(argv[2]));
    tabla.exportargrafica(string(argv[3]));
    return 0;
}
```

Figura: Función main.

Clase H2-HF

H2-HF

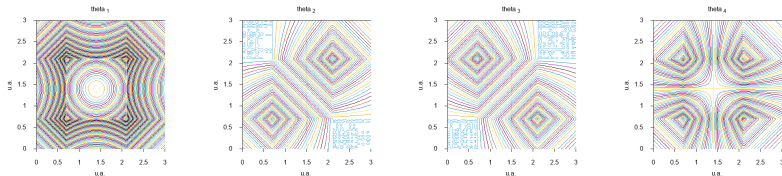
- Implementa las funciones del artículo, las evalúa e imprime los valores en tablas.
- Métodos:

```
1 //Funciones del articulo (pertenecientes a la
   clase).
2 double T11(double r); double T12(double r);
3 double T22(double r); double V11A(double r);
4 double V12A(double r); double V22A(double r);
5 double V11B(double r); double V12B(double r);
6 double V22B(double r); double S12(double r);
7 double J11(double r); double J12(double r);
8 double J22(double r); double S12(double r);
```


Clase H2-HF

```
1 //Implementacion de hamiltonianos y energias del
   sistema.
2 double H11C(double r); double H12C(double r);
3 double E1C(double r); double E2C(double r);
4 double ET(double r);
5 //Metodos que exportan datos a tablas.
6 void exportartabla1(string name1);
7 void exportartabla2(string name2);
8 void exportargrafica(string name3);
9 //Otras implementaciones.
10 double F1111(double r); double F1122(double r);
11 double F1112(double r); double F1212(double r);
12 double A(double r); double K12(double r);
```

Resultado



(a) Gráfico para θ_1 [1] (b) Gráfico para θ_2 [1] (c) Gráfico para θ_3 [1] (d) Gráfico para θ_4 [1]

Figura: Mapas de contorno indicando la variación de θ con distancias (x, y) de dos electrones a lo largo de la línea AB. [1]

Resultado

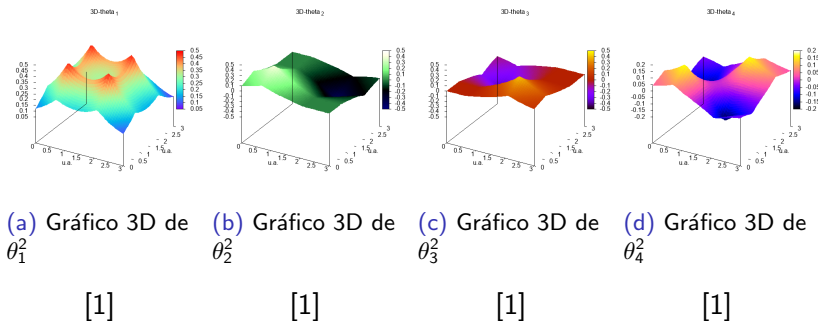


Figura: Gráficas 3D de θ^2 versus x y y.

Resultado

	#rAB	S12	T12	V11B	V12A	(11,22)	(11,12)	(12,12)
0	0.0	1.000000	0.500000	-1.000000	-1.000000	0.625000	0.625000	0.625000
1	1.0	0.858385	0.306566	-0.729329	-0.735759	0.554521	0.520814	0.436655
2	1.5	0.725173	0.195239	-0.583688	-0.557825	0.490337	0.408246	0.296837
3	2.0	0.586453	0.112779	-0.472527	-0.406006	0.425974	0.308639	0.184157
4	2.5	0.458308	0.058143	-0.390567	-0.287297	0.368388	0.225722	0.106622
5	3.0	0.348509	0.024893	-0.330028	-0.199148	0.319803	0.160769	0.058508
6	3.5	0.259194	0.006291	-0.284542	-0.135888	0.279944	0.112162	0.030766
7	5.0	0.096577	-0.007861	-0.199946	-0.040428	0.199569	0.034953	0.003717
8	7.0	0.022189	-0.003800	-0.142856	-0.007295	0.142845	0.006538	0.000168

(a) Se muestran los datos de la tabla 1 [1]

	#rAB	E1C	E2C	J11	J12	J22	K12	1/rAB
0	0.0	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	inf
1	1.0	-1.288370	-0.454599	0.598809	0.581763	-0.758481	0.133901	1.000000
2	1.5	-1.161680	-0.594106	0.561449	0.550133	0.503304	0.142012	0.666667
3	2.0	-1.053770	-0.660854	0.527219	0.520262	0.540085	0.151680	0.500000
4	2.5	-0.964829	-0.690642	0.495970	0.493791	0.517572	0.162422	0.400000
5	3.0	-0.892416	-0.700893	0.468770	0.471115	0.493288	0.173695	0.333333
6	3.5	-0.833888	-0.700665	0.446250	0.452078	0.471790	0.184953	0.285714
7	5.0	-0.719203	-0.676571	0.404087	0.412414	0.424047	0.214718	0.200000
8	7.0	-0.646892	-0.638637	0.380110	0.383944	0.388044	0.241196	0.142857

(b) Se muestran los datos de la tabla 2 [1]

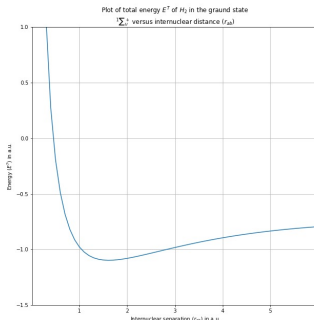
Figura: Reproducción de las tablas 1 y 2 del método HF para H_2 .

Resultado

#rAB	S12	T12	V11B	V12A	(11,22)	(11,12)	(12,12)
0	NaN	0.000000	0.000000	162.5000	0.000000	0.000000	0.000000
1	0.0	0.000000	0.000326	0.0000	0.000000	0.000000	2.715538
2	0.0	0.000000	0.000000	0.0000	0.000179	0.000204	0.709724
3	0.0	0.000000	0.000000	0.0000	0.000000	0.000000	0.195756
4	0.0	0.000000	0.000860	0.0000	0.000348	0.000000	0.056296
5	0.0	0.000000	0.002009	0.0000	0.000000	0.000313	0.016797
6	0.0	0.000000	0.033710	0.0000	0.000000	0.001072	0.005350
7	0.0	0.000207	0.164883	0.0005	0.000742	0.000000	0.000286
8	0.0	0.000451	0.144284	0.0000	0.000822	0.000000	0.001988

(a) Se realizó el cotejo de los datos calculado con el código para la tabla 1 y los expuestos en el artículo.

[1]



(b) Gráfico de la energía total de H_2 vs la distancia internuclear, figura 3 del artículo. [1]

Conclusiones

- Se logró reproducir satisfactoriamente una gran parte del artículo.
- Se logró una mejor comprensión del método de HF.
- Se aplicaron los conocimientos del curso de c++, gnuplot y cuántica.
- Se logró efectuar un código propio del método HF para el sistema H_2 .

Referencias



M. J. S. Dewar y J. Kelemen. "LCAO MO theory illustrated by its application to H₂". En: *Journal of Chemical Education* 48.8 (1971), pág. 494. ISSN: 0021-9991. DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-9991\(78\)90004-9](https://doi.org/10.1016/0021-9991(78)90004-9). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021999178900049>.



Frank Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley Sons, Inc., 2006. ISBN: 0470011874.