

Temas selectos de Química Cuántica

Montserrat Navarro Espino

07/31/2023

Table of contents

Prefacio

Este es un sitio creado con Quarto y publicado a través de GitHub Pages. En él, se pueden encontrar ejemplos de ejercicios relevantes para el estudio de la Química Cuántica.

La elaboración de estas notas tiene como propósito aplicar conceptos selectos de Química Cuántica, así como la resolución de problemas de forma numérica o a través del uso de diferentes librerías en el lenguaje de programación Python.

Esta recopilación y adaptación de material se realizó como una actividad de retribución a la beca de CONAHCyT recibida por la autora durante su estancia en el Programa de Maestría en Ciencias Químicas.

1 Introducción

Uno de los grandes propósitos de la Química Cuántica es describir varias propiedades físicas y químicas de moléculas y materiales de una forma sistemática. Su impacto ha crecido a la par de los avances teóricos, matemáticos y computacionales, permitiendo el estudio de sistemas cada vez más grandes. (ver Wu and Su 2023)

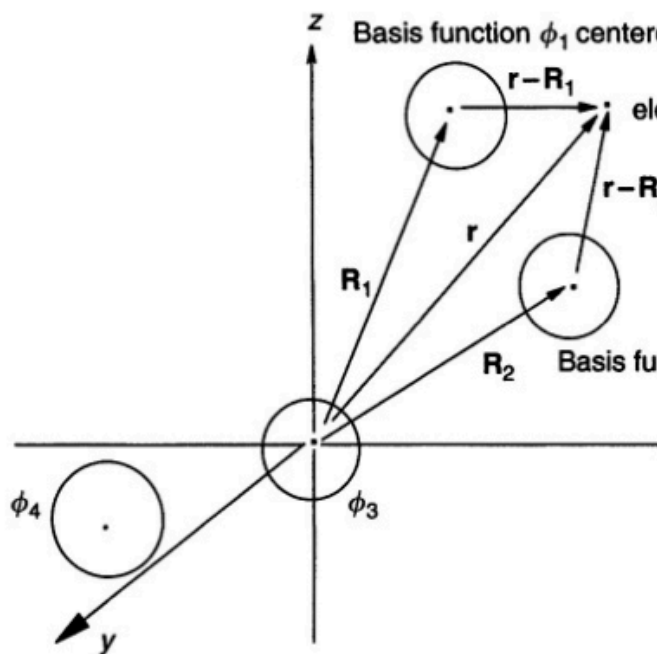
El avance en el desarrollo de diferentes métodos empleados en la química cuántica, especialmente en la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT), ha permitido la realización de cálculos cuya precisión es comparable a resultados obtenidos en experimentos (ver Tu and Laaksonen 2010).

2 Método de Hartree-Fock

Las ecuaciones de Hartree-Fock son ecuaciones no lineales que pueden ser resueltas con los métodos numéricos apropiados. Sin embargo, en 1951, C.C.J. Roothan demostró que utilizando el método de LCAO, las ecuaciones de Fock se simplifican reformulándose como matrices [1][2].

En este ejemplo, se resolverá la ecuación de Roothan $\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon$ para el ión de hidruro de helio (HeH^+) siguiendo el algoritmo esquematizado en la siguiente figura[3]:

2.0.1 Definir sistema de estudio y base



El presente proyecto se realizó bajo el sistema de referencia:

```
import numpy as np
from numpy import*
import scipy
from numpy.linalg import inv
```

Step 1

Specify geometry, charge and electronic state,
e.g. CH_4 cartesian coordinates, charge = 0, singlet
or CH_4 cartesian coordinates, charge = 0, triplet, etc.

Choose a basis set.

Start the calculation.

Step 2

Program calculates integrals: kinetic energy, potential energy, and overlap integrals.

Step 3

Program calculates orthogonalizing matrix using overlap matrix (composed overlap integrals).

Step 4

Program calculates initial Fock matrix using kinetic energy and potential energy integrals and an initial guess of basis set coefficients (initial guess from, e.g., an extended Hückel calculation; the guess c 's usually have to be "projected" to the *ab initio* basis, which is almost always bigger than that used for the guess calculation).

Step 5

Program uses orthogonalizing matrix to transform Fock matrix to one based on an orthonormal set of functions derived from the original atom-centered basis functions.

Step 6

Program diagonalizes Fock matrix to get c 's (based on the orthonormal, derived basis set) and energy levels.

Step 7

Program transforms the c 's to a set based on the original, atom-centered basis functions.

Step 8

Program compares c 's (and/or energy, or other parameters) with the previous set; if the match is *not* close enough, another SCF cycle, steps 4–8, is done, using as input for step 4 the latest c 's. If the match *is* close enough, the iterations stop.

1 Define molecule

2 calculate integrals

3 calculate orthogonalizing matrix

4 calculate initial Fock matrix

5 transform Fock matrix

6 diagonalize Fock matrix

7 transform c 's

8 compare parameters with previous ones

Figure 2.1: 1