

Trabajo Práctico Computacional

Curso de Verano 2022

(I) Optimización de Geometrías.

Elección de parámetros óptimos para la especificación de la molécula.

- a) Analice la multiplicidad de espín del estado fundamental de su molécula.
- b) Para optimizar la geometría es recomendable seguir los siguientes pasos:
 - i- primero realizar un cálculo de optimización usando una base pobre (ej. HF, sto-3g).
 - ii- Con la geometría obtenida realizar una nueva optimización con una base más grande (6-31G u otra).

Proponga una estructura y optimícela usando el método/base que considere adecuados.

- c) Si se optimiza mediante un cálculo Hartree-Fock, ¿qué método conviene elegir: RHF o UHF o es indiferente?. ¿Cuál es la energía de la estructura optimizada con ese método?. Observe cómo las fuerzas sobre los núcleos tienden a cero cerca de la geometría convergida.
- d) Verifique si la geometría hallada es estable o no a partir del análisis de las frecuencias vibracionales (usando el comando freq).

Para los siguientes puntos II y III considere la estructura óptima, método, carga y multiplicidad del ítem I. (O si lo desea puede utilizar la geometría experimental)

(II) Orbitales moleculares y potenciales de ionización

Habiendo elegido la 'mejor' geometría en el punto anterior:

- a) ¿Cuántos orbitales atómicos son usados al efectuar un cálculo Hartree-Fock con, por ejemplo, una base 3-21G?. ¿Cuántos

orbitales moleculares se obtienen?. ¿Cuántos de estos orbitales están ocupados?. ¿Cuáles son sus energías orbitales?. Visualice y grafique los orbitales.

¿Cuáles son los orbitales moleculares HOMO y LUMO?. ¿Qué orbitales atómicos contribuyen sustancialmente a estos orbitales moleculares?.

- b) ¿Cómo se modifica la carga y multiplicidad de espín de la molécula si se le arranca uno o dos electrones? Verifique su respuesta haciendo el cálculo explícito.
- c) Calcule el Potencial de Ionización para arrancar un electrón. Compare sus resultados con el teorema de Koopman. Haga el cálculo para varias bases y métodos.¹
- d) Obtenga las *cargas de Mulliken* sobre cada átomo y a partir de las mismas estudie el momento dipolar eléctrico de la molécula.

(III) Orbitales NBO

Usando la misma base que en el punto II-a, visualice y grafique los orbitales NBO y compárelos con los canónicos hallados en II-a. A partir de estos orbitales analice los enlace de las distintas uniones químicas, así como los pares no ligantes (orbitales *Lone Pair*) y los orbitales de las capas internas (orbitales de *Core*).

Obtenga las *cargas naturales* sobre cada átomo y a partir de las mismas estudie el momento dipolar eléctrico de la molécula. Compare con los resultados del punto II-c.

(IV) Disociación

- a) Disocie la molécula usando varios métodos y bases, es decir calcule la energía del sistema en función de la distancia entre átomos. Use distintos métodos y distintas bases. (Recuerde usar la opción `guess=mix` al hacer la disociación)

¹ En los cálculos de este punto utilice en todos los casos la geometría obtenida en el punto I.

- b) Analice especialmente el comportamiento del método ante la disociación para el método RHF y compárelo por ejemplo con UHF².

Bases que pueden usarse: 3-21G y 6-31G, 6-31G**, cc-pVDZ, cc-pVTZ.

Métodos: RHF, UHF, CID, CISD, MP2 (Para MP2, ver ejercicio 11 de la práctica 3), LDA, PBE, BLYP y B3LYP.

² Recuerde que para hacer los cálculos de disociación con UHF el *barrido* de los puntos debe hacerse *de atrás hacia delante*.