

Trabajo Práctico Computacional

Curso de Verano de 2023

(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 el punto II 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) Disociación

- a) Disocie la molécula usando los métodos RHF, UHF, CISD y MP2 y al menos dos bases, es decir calcule la energía del sistema en función de la distancia entre átomos. (Recuerde usar la opción `guess=mix` al hacer la disociación)
- b) Analice especialmente el comportamiento del método ante la disociación para el método RHF y compárelo por ejemplo con UHF².
- c) Analice especialmente el comportamiento del método MP2. Dado que el método no es variacional, ¿obtener eventualmente un valor más bajo en la curva de energías, implica necesariamente que el resultado es “mejor” que el obtenido con, por ejemplo, UHF y CISD?

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). Otros Métodos: LDA, PBE, BLYP y B3LYP.

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

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