

Trabajo Práctico Computacional

Primer cuatrimestre de 2024

(I) Optimización de Geometrías.

Elección de parámetros óptimos para la especificación de la molécula.

- a) 1) Analice y proponga cuál es la multiplicidad de espín del estado fundamental de su molécula.
- 2) 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.
- 3) Verifique que la multiplicidad propuesta en a-1) es la que corresponde al estado fundamental efectuando los cálculos para otras posibles multiplicidades.
- b) 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.
- c) 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.

(II) 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

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*.

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.