

# Trabajo Práctico Computacional

Curso de Verano de 2007

## (I) Optimización de Geometrías.

Elección de parámetros óptimos para la especificación de la molécula.

- a) Decida 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 mas grande (6-31G u otra).

Proponga una estructura y optimícela con la carga y multiplicidad que crea conveniente., usando el método/base que considere adecuados.

- c) ¿Qué método conviene elegir: RHF o UHF?. ¿Cuál es la energía de la estructura optimizada con ese método?. ¿Cuál son las fuerzas sobre los núcleos?
- d) Determinada la estructura óptima, método, carga y multiplicidad.

Para los siguientes puntos **II** y **III** considere la estructura óptima, método, carga y multiplicidad del ítem **I**.

## (II) Orbitales, energías moleculares y potenciales de ionización

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

- a) ¿Cuántos orbitales atómicos son usados con una base 3-21G?.
- b) ¿Cuántos orbitales moleculares se obtienen?. ¿Cuántos de estos orbitales están ocupados?. ¿Cuáles son sus energías orbitales?

- c) Entre los orbitales ocupados, identifique cuales de estos son ligantes y cuales no ligantes, puede usar el Molden para visualizarlos. ¿Cuáles son los orbitales moleculares HOMO y LUMO?. ¿Qué orbitales atómicos contribuyen substancialmente a estos orbitales moleculares?.
- d) ¿Cómo se modifica la carga y multiplicidad de espín de la molécula si se le arranca uno o dos electrones?. Calcule el Potencial de Ionización para 1 y 2 electrones. Compare sus resultados con el teorema de Koopman.

### **(III) Análisis poblacional**

- a) Realice un análisis poblacional de Mulliken.
- b) Verifique que este análisis reproduce el número de electrones del sistema.
- c) Especifique grado de enlace y de valencia.
- d) ¿Cuál es el momento dipolar de la molécula?

### **(IV) Disociación**

- a) Disocie la molécula usando varios métodos y bases, dependiendo del estado final al cual llegue el sistema. Calcule la energía del sistema en función de la distancia entre átomos. Use distintos métodos: RHF, UHF, CISD y distintas bases.  
(Recuerde usar la opción guess=mix al hacer la disociación)
- b) Discuta.

Bases que pueden usarse : 3-21G y 6-31G, 6-31G\*, 6-31G\*\*

Métodos : RHF, UHF, CID, CISD, MP2 (Ver ejercicio 7 de la práctica 3)

## Algunos Datos

O<sub>2</sub> : 1.20471 A

BeO : 1.3308 A

FH : d(F-H) = 0.91 A

H<sub>2</sub>O : 0.958 A

NH<sub>3</sub> : 1.008 A

CH<sub>2</sub>O : d(C-H)=1.09, d(C-O)=1.21, angHCH=120

SiH<sub>4</sub> : 1.480 A

LiF : 1.51 A

CH<sub>3</sub>F : d(C-H) = 1.095, d(C-F)=1.391, angHCH= 109.5

PH<sub>3</sub> : 1.417 A

## Ejemplo de coordenadas internas (Z-matrix):

### 1) molécula plana

-----  
0 1

O

H     1     Rho

H     1     Rho     2     Ahoh

Rho     1.61139400

Ahoh     180.000000  
-----

## 2) Estructura triédrica (XH3)

-----  
0 1

N

H 1 dhn

H 1 dhn 2 Ahnh

H 1 dhn 2 Ahnh 3 D1

dhn 1.013102

Ahnh 107.228526

D1 114.886691

-----