

# Trabajo Práctico Computacional

## Curso de Verano de 2010

### (I) Optimización de Geometrias.

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 más 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?. ¿Cuánto valen las fuerzas sobre los núcleos?

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

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

Habiendo elegido la 'mejor' geometría en el ejercicio 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?. Calcule el Potencial de Ionización para 1 y 2 electrones. Para el caso en que se arranca un electrón, compare sus resultados con el teorema de Koopman. Haga el cálculo para varias bases y métodos.

### (III) 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: RHF, UHF, CISD y distintas bases. (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 UHF.

### (IV) 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 grados de enlace de las distintas uniones químicas, así como los pares no ligantes (orbitales *LP*) y los orbitales de las capas internas (orbitales de *Core*).

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

Métodos : RHF, UHF, CID, CISD, MP2 (Para MP2, ver ejercicio 11 de la práctica 3)