

Trabajo Práctico Computacional

(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 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 realice un análisis de frecuencias indicando los modos normales y el respectivo desplazamiento de los núcleos. Para visualizar los modos normales puede usar el Molden

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

(II) Orbitales y energías moleculares

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

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

- g) ¿Cuáles son los orbitales moleculares HOMO y LUMO?. ¿Qué orbitales atómicos contribuyen substancialmente a estos orbitales moleculares?. (Liste solamente los orbitales con peso relevante, aquellos con valor absoluto mayor a 0.1)
- h) ¿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

- i) Realice un análisis poblacional de Mulliken.
- j) Verifique que este análisis reproduce el número de electrones del sistema.
- k) Especifique grado de enlace y de valencia.
- l) ¿Cuál es el momento dipolar de la molécula?

(IV) Disociación

- m) Disocie la molécula usando varios métodos y bases, dependiendo del estado final al cual llegue el sistema. Calcule la energía del sistema en función del parámetro R (distancia entre átomos). Use distintos métodos: RHF, UHF, CISD.
- n) Discuta.

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

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

Algunos Datos

NH₃ : 1.008 Å

CH₂O : d(C-H)=1.09, d(C-O)=1.21, angHCH=120

SiH₄ : 1.480 Å

CH₃F : d(C-H) = 1.095, d(C-F)=1.391, angHCH= 109.5

PH₃ : 1.417 Å

Eteno:

Átomo 1	C	1	-0.000	0.060	1.017
Átomo 2	C	2	-0.000	0.060	-0.289
Átomo 3	H	3	-0.916	0.060	1.594
Átomo 4	H	4	0.916	0.060	1.594
Átomo 5	H	5	-0.916	0.060	-0.865
Átomo 6	H	6	0.916	0.060	-0.865

Etino:

Átomo 1	C	1	0.422	0.041	0.000
Átomo 2	C	2	-0.768	0.041	-0.000
Átomo 3	H	3	1.486	0.041	-0.000
Átomo 4	H	4	-1.833	0.041	0.000

Ejemplo de coordenadas internas (Z-matrix):

1) molécula plana

O 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

END
