

- RESUMEN PRÁCTICAS QF III -

PRÁCTICA 1

1. Cálculo HF-LCAO (HFRoothan) a geometría fija.

SCFTyp = RHF cálculo RHF RUNTyp = Energy te da la E a la R que estableces.

Base mínima: STO-3G \$ BASIS GBasis = STO nGauss = 3 \$END

Coordinates (Bohr) x y z Cartesianas

Nº of cartesian gauss basis functions | Nuclear repulsion (Vn-n)

nº e-, OMs occupied, unvals...

RHF SCF CALCULATIONS: resuelve HFRoothan $f_{ci} = E_i S_{ci}$ OMs son comb. lineales de OAs. hace tantas iteraciones como necesite.

EIGENVECTORS: coeficientes de los OMs (ci) en columnas / OMs

Φ_1 OAs: s (l=0) Orbitales s xx, yy, zz, xy, xz, yz (l=2) Orbitales d.

$\epsilon =$ x, y, z (l=1) Orbitales p

1 c_{11} si $\epsilon < 0$ OCUPADO: σ tiene simetría respecto al eje internuclear.
 : c_{21} $\epsilon > 0$ VIRTUAL! π : antisimétricos.

10 c_{101} Capas internas: cambia mucho el orden de magnitud de la E.

LOS OM de valencia pueden tener contribuciones de OAs internos.

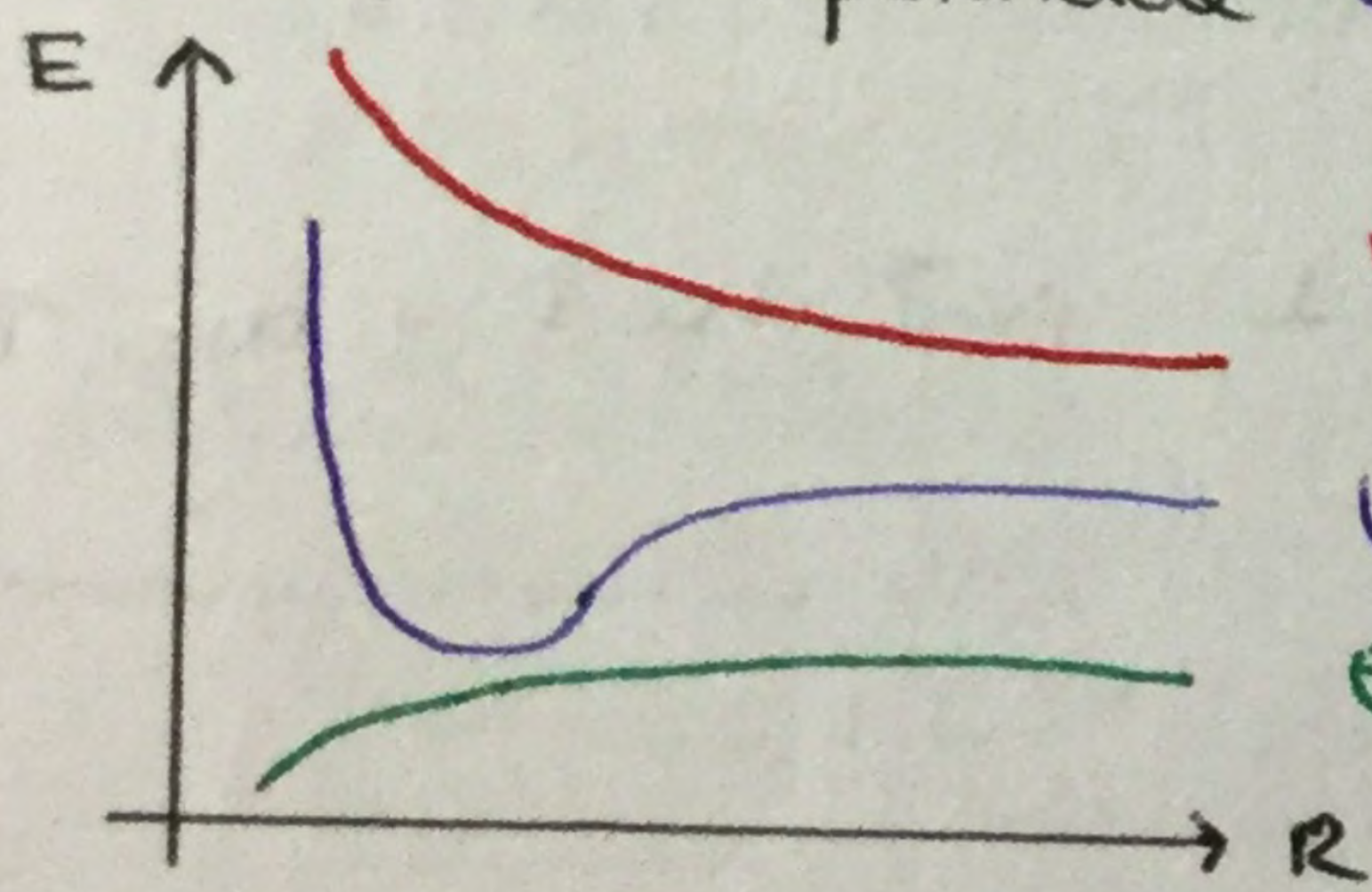
1e- energy = $\langle \Psi | \hat{T} + V_{n-e} | \Psi \rangle$ / 2e- energy = $\langle \Psi | \hat{V}_{e-e} | \Psi \rangle$ donde $\Psi \leftarrow$ 1 Slater

ENERGY: TOTAL ENERGY = U = Eel + Vn-n \rightarrow N-N POTENTIAL ENERGY. Eel = U - Vn-n

Análisis poblacional: Mulliken & Lowdin (pe-) $\text{H} - \text{Cl} \delta^- \delta^+ \rightarrow \text{E}^+$
 $\text{Nu}^- \rightarrow \delta^+$

ELECTROSTATIC MOMENTS: componentes D_x, D_y, D_z | D | comprobar que es un vector que va $\ominus \rightarrow \oplus$ si es un ión y (0,0) \neq cambia μ pq hay carga neta.

2. Curva de E potencial Cálculo de U y Vn-n para $\neq R$. Representar U vs. R, Vn-n vs. R, Eel vs. R.



$V_{n-n}(R)$ $R \rightarrow 0$ $V_{n-n} \rightarrow \infty$ Mucha repulsión \uparrow

$R \rightarrow \infty$ $V_{n-n} \rightarrow 0$ Repulsión nula

$U(R)$ Tiene un mínimo para R_e .

$E_{el}(R)$ $R \rightarrow 0$ Eel tiende a la formación Atómico! Eel (At)

$R \rightarrow \infty$ Eel tiende a la ΣF por separado.

3. Distancia internuclear de equilibrio (R_e) y E de disociación (D_e) RUNTyp = optimize será más rápida si $d \rightarrow R_e$.

NSRCH: contador de cálculos HF = 2. ** EQ. GEOMETRY LOCATED ** $R_e = 1,30247$

Las diferencias entre la experimental y la calculada se deben a 1º incapacidad, fallos del método. 2º Base pequeña (mínima)

$D_e = U(\infty) - U(R_e)$ Necesitamos $U(\infty) \approx U(4\text{Å})$ anterior y restar.

$D_e(\text{calc}) = 10,42\text{eV}$

$D_e(\text{exp}) = 4,62\text{eV}$

Cuando $R \rightarrow \infty$, los cálculos HF de capa cerrada no pueden converger al límite correcto 1e- desaparecido / OA conduce a un EF para un sistema disociado. \rightarrow comb. lineal de 1 Slater!

$U_{\text{hartree}} = 27,211\text{eV}$

i) Mejora \rightarrow Método CI

Ampliamos la base (un poco) teniendo en cuenta los virtuales: $\Psi_{CI} = c_0 \Phi^{HF} + c_1 \Phi_1 + c_2 \Phi_2 \dots$

Calcular $U(4\text{Å})$ Energy. GUGA CI \rightarrow STATE # 1 ENERGY = U(∞)

$U(R_e)$ Optimize ($d_0 = 1,13$) angms... $\rightarrow D_e = 3,94\text{eV}$ (Mejor!)

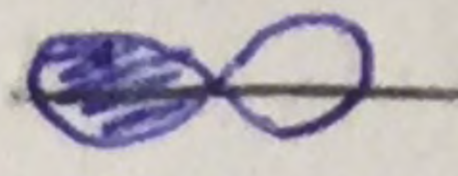

ii) BASE EXTENDIDA: 6-31G** = 6-31G(d,p) \$ GBasis = N21 nGauss = 3 nreflex = 1 nprinc = 1 \$END
 + Orb virtuales nº orb virtuales = nval = 6 augmentem orbitals niveles superiores (ex: n=3) $3s, 3p, 3d$
 Hacer optimize $R_e = 1,271$ (mucho mejor) $\rightarrow D_e = 4,41\text{eV}$ \checkmark Mejora aproximación

PRÁCTICA 2:

Molécula H₂O optimizar r y $\alpha \rightarrow$ Método HF, base mínima es muy pequeña (correlación de e⁻). Comprobar se sólo 1D.

Ver si es σ o π sólo los σ_{gr} con los π y los σ_{gr} con σ para dar ONs σ / π .

Cómo se mezclan el π es el único π .

Si el $c_i > 0$ en los p  $P_{x,y,z}$ si es negativo $c_i < 0$  $P_{x,y,z}$

Ocupados: suelen ser enlazantes o no enlazantes (1 solo) } $wxMacMoPlt$: subya orbitales.

Viruales: suelen ser antienlazantes.

Slater cambia si se intercambian columnas pero no pasa nada si una fila (o columna) se le suma una comb. lineal de las demás filas (o columnas)

Sustituir ONs ocupados por SOMs. ONs ocupados HF \rightarrow ONs localizados.

Local = Boys \rightarrow ONs localizados.

En \uparrow dimensión de la base \downarrow E electrónica. Método variacional $w \geq E_{exacta}$ en añadir \uparrow orbitales mejoramos la E.

Cuando hay muchos O. Viruales GAMESS muestra: $ov = 2 \times 00$

Z-Matrix (C₂H₆) \rightarrow conformación alternada.

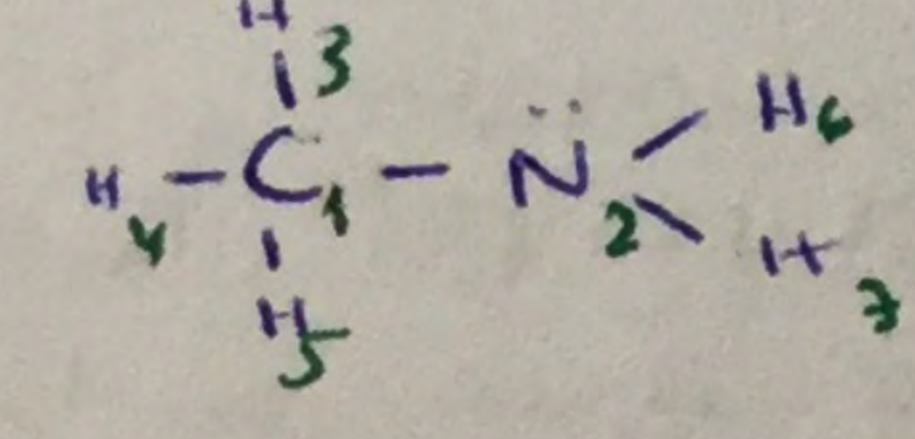
		r (Å)	α (°)	d ángulo diedro	\rightarrow si es plano $d = 180^\circ$
1	C				
2	C	1	1.5		
3	H	1	1.0	2	100
4	H	1	1.0	2	100 3 120
5	H	1	1.0	2	100 4 120
6	H	2	1.0	1	100 3 60
7	H	2	1.0	1	100 6 120
8	H	2	1.0	1	100 7 120

3x8-6 = 18 variables independientes.
 STRETCH \rightarrow d
 BEND \rightarrow α de enlace
 TORSION \rightarrow ángulos diedros.
 torsión \rightarrow optimización restringida, conjet
 Cambiar 45°/30°/15°/10° \rightarrow eclipsada
 Angulo ν , ν_{H-C} , $d(C-C)$, $\alpha(H-C-C)$

Representar ν_{H-C} vs. diedro \swarrow \rightarrow es \downarrow cuando es eclipsada (\uparrow \downarrow) pero $d_{CC} \uparrow$ y $d_{HCC} \uparrow$

U vs. diedro \swarrow
 $U(\text{alt}) - U(\text{ec}) =$ barrera rotacional $\times 627,51 \text{ kcal/mol} / \text{hartree} = 2,87 \text{ kcal/mol}$ 2,93 kcal/mol experimental!

Si cambiamos α H \rightarrow 2F cambiamos diedros y la gauche es la + estable porque $x-C-C-x$ (muy χ_T)

CH₃NH₂ 

1	C					
2	N	1	rCN			d
3	H	1	rCH	2	α_{H-C-N}	
4	H	1	rCH	2	α_{H-C-N}	3 dHCNH
5	H	1	rCH	2	α_{H-C-N}	4 dHCNH
6	H	2	rHN	1	α_{H-N-C}	3 drot
7	H	2	rHN	1	α_{H-N-C}	4 dHCNH

P3: Optimización conexión 2º orden de E \rightarrow NP2. (MPLen=2). Método perturbacional. $\frac{\delta^2 U}{\delta Q_i^2}$ $\neq 0$

DFT: teoría funcional de la densidad.

Nuv. flexión bending
 tensión \rightarrow stretching

$$D_e = D_0 + \frac{1}{2} h\nu$$

Errores Aproximación método HF
 base mínima
 Imposición opt. geometría
 Errores cálculo histano (osc armónico)

RUNtyp = sadPoint \rightarrow punto de silla

Frecuencia imaginaria: movimiento de coordenadas de reacción punto de silla!! Sólo (1) para un ET