

Problemas propuestos

Estos problemas introductorios tienen como objetivo analizar cualitativamente y adquirir idea de los órdenes de magnitud de diferentes situaciones, así como de la precisión alcanzada con diferentes grados de aproximación.

El programa DALTON que usaremos fue desarrollado y continúa siendo actualizado por un sólido grupo de investigación. Es de acceso libre por lo que cualquier interesado con sólo dirigirse a la página web

<http://www.kjemi.uio.no/software/dalton/dalton.html>

puede obtener una licencia de uso.

Una corrida DALTON requiere dos archivos de entrada: *.dal en que se dan las indicaciones sobre el tipo de cálculo a realizar y *.mol en que se dan las coordenadas y base atómica para la corrida. Para confeccionar ambos archivos siga las indicaciones del manual de uso en la página web mencionada.

Yo preparé algunos archivos mínimos para las cosas básicas. Se pueden usar como punto de partida y agregarle cosas. Siéntase libre de probar más allá de lo que le sugiero en esta guía.

Están: wf.dal, opt.dal, wfci.dal. Y algunas entradas de moléculas como h2+.mol, h2.mol, n2.mol, c2h4.mol etc.

La instrucción para la corrida con los archivos corrida.dal y entrada.mol es:
dalton corrida entrada

y se generará una salida de nombre corrida_entrada.out.

Es interesante mirar el directorio Basis donde se encuentran las bases atómicas que se pueden usar en las corridas.

1. Obtenga la curva de energía $E(R)$ para el sistema de un electrón H_2^+ : a) en base mínima; b) con una base grande. Obtenga la distancia de equilibrio y la energía de ligadura. Compárela con kT (T ambiente). Dónde está el “infinito”?
Hint: tome puntos cercanos (0.1 au) cerca del equilibrio y luego aumente la separación (0.5 au por ej.) para llegar a “infinito”.
2. Obtenga la curva $E(R)$ para la molécula de H_2 : a) como en el caso anterior usando HF, para base mínima y una base grande. Qué ocurre en el límite de disociación?
b) En base mínima puede hacerlo con full CI. Hágalo para los dos niveles de menor energía de $S=0$ y para el (único con base tan chica) de $S=1$. Cuánto es la energía de ligadura? Puede hacerlo también con MP2 para darse una idea de la calidad alcanzada.
Hint: si prueba una base más grande, no exagere.
3. Obtenga la curva $E(R)$ para He_2 . Se obtiene un estado ligado en este caso?
4. Realice un cálculo de HF para las moléculas N_2 y F_2 . En un esquema represente el ordenamiento de niveles según la simetría. Cuál es el “HOMO” y cuál el “LUMO”.
5. Para una molécula diatómica a elección, compare el potencial de ionización y la afinidad electrónica obtenidas en base al teorema de Koopmans con la que resulta de comparar la energía de HF de los sistemas X_2 y X_2^+ o X_2^- según corresponda. Con opt.dal puede además dejar relajar la geometría.
6. Comparar la estabilidad relativa de los sistemas $C_2H_2 + H_2$ y C_2H_4 ; $C_2H_4 + H_2$ y C_2H_6 . Saque conclusiones sobre la idea de “saturación”.
7. Para un cálculo de HF con base mínima para el benceno, C_6H_6 analice la forma de los orbitales π . Cuáles son el HOMO y el LUMO?
b) Haga un cálculo del tensor de magnetizabilidad y relacione los resultados obtenidos con la estructura de la molécula.
8. Analice la curva de energía $E(\theta)$ para la rotación alrededor del eje C-C de los enlaces CH_2 de un lado respecto de los del otro en C_2H_4 . El sistema π es la fuente de estabilización para la estructura plana.
9. Se llama conjugación al efecto de estabilización que produce la cercanía de dos sistemas π que tienden a estar coplanares. Ejemplo: butadieno, benceno.
Hiperconjugación al mismo efecto entre un sistema π y otro enlace perteneciente a otra hibridización. Analice la barrera de rotación en los sistemas ejemplo $(C_2H_3)-(C_2H_3)$ y $(C_2H_3)-CH_3$.
10. Calcule el tensor de polarizabilidad de H_2 en base mínima. Explique el resultado en términos de limitaciones de la base usada. Será cualitativamente cierto el resultado hallado? Repita el cálculo con una base grande y saque conclusiones. Puede hacerlo a nivel RPA (equivalente a CHF) y/o MP2.
11. Analice el gap HOMO-LUMO en la serie $(C_2H_3)-(C_2H_2)_N-(C_2H_3)$ a medida que aumenta N . Para poder aumentar N hágalo en base mínima. Idealmente uno querría calcular la energía de excitación singlete. Intente encontrar en el manual si se puede hacer esto. Grafique en función de N y fijese a partir de qué valor dicha energía de

excitación cae en el visible. Analice el color del “cromóforo” en función del largo de la cadena.

12. Analice el concepto de “consistencia en tamaño” de los métodos HF, MP2 y CI, y CID usando como ejemplo $(H_2)_N$ de base mínima, cuidando que la distancia entre dos moléculas H_2 sea lo bastante grande como para que no interactúen entre sí. Vea para cuáles métodos la energía escala linealmente con N y para cuáles no.

Si tiene una idea que quiera probar diferente de las propuestas consulte a ver si se puede llevar a cabo. Hay muchas posibilidades y quizá salga algo interesante.