I. Intrebări

Curs 1

1.1 Care este diferenţa esenţială dintre metodele empirice şi cele cuantice?
1.2 Prin ce se defineşte un câmp de forţe (force field)?
1.3 Care este dezavantajul major al metodelor de mecanică moleculară?
1.4 Scrieţi expresia energiei de stretching (întindere a legăturilor) în cadrul metodelor de mecanică moleculară.
1.5 Scrieţi expresia energiei de nelegătură în cadrul metodelor de mecanică moleculară.
1.6 Scrieţi expresia energiei de torsiune (modificare a unghiurilor diedre) în cadrul metodelor de mecanică moleculară.
1.7 Scrieţi expresia energiei de bending (modificare a unghiurilor de valenţă) în cadrul metodelor de mecanică moleculară.
1.8 Poate fi calculat momentul de dipol electric al unei molecule folosind metode de tip MM? Dar energii ale orbitalilor moleculari? Explicaţi.
1.9 Daţi un exemplu de potenţial folosit în metodele de dinamică moleculară (MD).
1.10 Care electroni sunt trataţi în cazul metodelor semiempirice?
1.11 Care sunt principiile pe care se bazează metodele cuantice de calcul a structurii electronice a moleculelor?
1.12 Definiţi suprafaţa de energie potenţială a unei molecule
1.13 In ce scop se efectuează calcule de tip "single point"?
1.14 Când este necesar un calcul de tip "conformational search" şi cum se efectuează practic un astfel de calcul?
1.15 În ce constă un calcul de optimizarea a geometriei unei molecule?
1.16 Daţi definiţia unui minim local.
1.17 Daţi definiţia minimului global şi arătaţi ce condiţii trebuie îndeplinite pentru ca un punct de pe PES să fie minim global.
1.18 Definiţi punctele de şa "saddle points" şi arătaţi căror feluri de structuri le corespund. Prin ce fel de calcul se poate determina dacă un punct de pe PES este sau un un "punct de şa" (saddle point)?
1.19 Exprimaţi matematic proprietătile punctelor staţionare.
1.20 Ce fel de calcul trebuie efectuat dacă se doreşte obţinerea constantelor de forţă a unei molecule?
1.21 Enunţati trei motive pentru care este necesară efectuarea unui calcul de frecvenţe.
1.22 Care este cuvântul cheie ce trebuie inclus în secţiunea "route" pentru a calcula tensorii de cuplaj hiperfin pentru o moleculă.
1.23 Definiţi matricea Z şi arătaţi care sunt caracteristicile sistemului de coordonat atribuit moleculei pe baza acesteia (origine, axa Z, definirea atomilor).
1.24 Scrieţi matricea Z pentru molecula de formaldehidă în simetrie C_{2v}.
1.25 Se pot folosi semnele +/- pentru a defini valori ale unghiurilor de valenţă? Dar pentru unghiurile diedre?
1.26 Cât sunt valorile sarcinii şi multiplicităţii de spin pentru radicalul $\dot{C}H_3$? Care va fi valoarea exactă a valorii proprii a operatorului $\mathbf{S}^2$ pentru această moleculă?

Curs 2

2.1 Care este unitatea de lungime în sistemul de unităţi atomice?
2.2 Faceţi completările: 1 a.u. = 1 H = ...eV = ... Kcal/mol.
2.3 Care este direcţia şi intensitatea unui câmp electrostatis extern aplicat unei molecule dacă în secţiunea route se găseşte: Field=y+100?
2.4 Scrieţi expresia Hamiltonianului molecular pentru un sistem de n electroni şi N nuclee. Care dintre termeni sunt afectaţi de aproximaţia Born-Oppenheimer?
2.5 Ce înţelegeţi printr-o conformaţie moleculară?
2.6 Ce se înţelege prin dependenţă parametrică a funcţiei de undă electronice de coordonatele nucleare?
2.7 Care sunt cele trei condiţii pe care trebuie să le îndeplinească o funcţia de undă electronică pentru a fi validă?
2.8 Scrieţi un program în C pentru calcularea coordonatelor atomilor în molecula de benzen (simetrie D_{6h}) ştiind că lungimile legăturilor C-C sunt de 1.395 Å, lungimile legăturilor C-H sunt de 1.1 Å, iar unghiurile de valenţă C-C-C sunt toate de 120 grade.
2.9 Folosiţi programul GaussView şi construiţi molecula de nitrobenzen în simetrie C_{2v}.
2.10 Scrieţi matricea Z pentru molecula de metan în simetrie T_d.
2.11 Scrieţi Hamiltonianul molecular pentru molecula de hidrogen în aproximaţia Born-Oppenheimer, folosind sistemul de unităţi atomice.

Curs 3

3.1 Scrieţi forma operatorilor mono şi bielectronic ai Hamiltonianului electronic al unei molecule.
3.2 Ce condiţii nu îndeplineşte forma de produs Hartree pentru o funcţie de undă a unei molecule?
3.3 Ce aduce în plus forma determinantală a funcţiei de undă a unui sistem molecular faţă de forma unui produs Hartree simplu?
3.4 Scrieţi funcţia de undă electronică pentru un sistem de 4 electroni, sub forma unui determinant Slater.
3.5 Care dintre termenii operatorului de antisimetrizare dau elemente de matrice nenule pentru operatorul bielectronic h_3 şi care este semnificaţia acestor elemente de matrice?
3.6 Care dintre termenii operatorului de antisimetrizare dau elemente de matrice nenule pentru operatorul bielectronic g_{12} şi ce semnificaţie au aceste elemente de matrice?
3.7 Calculaţi valoarea elementului de matrice rezultat în urma aplicării termenului P_{1234} al operatorului de antisimetrizare cu operatorul monoelectronic h_2.
3.8 Calculaţi valoarea elementului de matrice rezultat în urma aplicării termenului P_{1234} al operatorului de antisimetrizare cu operatorul bielectronic g_{23}.
3.9 Care este semnificaţia fizică a integralelor Coulombiene J_{ij}? Dar a integralelor J_{ii}?
3.10 Care este cauza care duce la apariţia integralelor de schimb K_{ij}? In ce cazuri aceste integrale sunt nenule?
3.11 Ce relaţie există între integralele J_{ij} şi K_{ij}?
3.12 Scrieţi expresia energiei electronice pentru o moleculă în funcţie de integralele de miez, Coulombiene şi a integralelor de schimb.
3.13 Care este rezultatul aplicării operatorului $J_i(1)$ asupra spinorbitalului $\chi_k(3)$? Dar rezultatul aplicării operatorului $K_k(1)$ asupra lui $\chi_j(4)$?
3.14 Cum explicaţi faptul că operatorul J este un operator local, iar operatorul de schimb este ne-local?
3.15 Explicaţi calitativ ce înţelegeţi prin "golul Fermi" (Fermi hole).
3.16 Deduceţi expresia energiei electronice folosind ca şi funcţie de undă un produs Hartree de forma:

$$\Psi=\Pi=\chi_1(1)\chi_2(2)\ldots\chi_N(N)$$

Curs 4

4.1 Ce metodă se foloseşte pentru deducerea ecuaţiilor Hartree-Fock şi care este principiul acestei metode?
4.2 Care este diferenţe dintre spinorbitalii canonici şi cei necanonici?
4.3 Scrieţi ecuaţiile Hartree-Fock şi prezentaţi într-o schemă logică modul de rezolvare a acestora.
4.4 Scrieţi expresia energiei orbitalilor moleculari în funcţie de integralele de miez, Coulombiene şi de schimb.
4.5 Care este semnificaţia fizică a energiei orbitalilor moleculari ocupaţi în aproximaţia Hartree-Fock, în lumina teoremei lui Koopmans?
4.6 Ce calcule trebuie să efectuaţi pentru a obţine o estimare a energiei de ionizare pentru molecula de glicină?
4.7 Din ce motiv energia electronică a unei molecule nu este egală cu suma energiilor orbitalilor moleculari?
4.8 Care este diferenţa dintre potenţialul de ionizare vertical şi cel adiabatic?
4.9 Cum se calculează potenţialul de ionizare adiabatic?
4.10 Demonstraţi faptul că energiile orbitalilor virtuali (în aproximaţia Hartree-Fock) reprezintă valorile afinităţiolr electronice pentru orbitalii respectivi, luate cu semnul minus.

Curs 5

5.1 Schematizaţi funcţia de undă UHF pentru atomul de B.
5.2 Ce înţelegeţi prin contaminare de spin?
5.3 Fie o funcţie de undă schematizată conform Fig.1. Scrieţi expresia energiei electronice în funcţie de integralele de miez, Coulombiene şi de schimb.
5.4 In ce constă aproximaţia referitoare la funcţiile de bază, introdusă de către Boys, şi care este forma ecuaţiilor Hartree-Fock-Roothaan?
5.5 Pentru o molecula "closed shell" deduceţi expresia densităţii de sarcină în funcţie de elementele matricii densitate şi a matricii de suprapunere dintre funcţiile de bază.

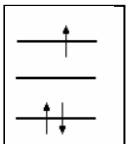


Fig.1

5.6 Care este semnificaţia produsului elementelor diagonale $P_{\mu\mu}S_{\mu\mu}$?
5.7 Care este semnificaţia elementelor diagonale ale matricii de densitate?
5.8 Scrieţi expresia populaţiei de suprapunere dintre două funcţii de bază în funcţie de elementele matricii densitate şi a matricii de suprapunere.
5.9 Calculaţi sarcinile atomice parţiale nete pentru atomii din molecula planară BF_3 de simetrie D_{3h}.

1	1	O	1S	0.00000
2			2S	0.00000
3			2PX	1.00000
4			2PY	0.00000
5			2PZ	0.00000
6	2	H	1S	0.00000
7	3	H	1S	0.00000

Fig.2

5.10 Calculaţi valorile integralelor de suprapunere pentru molecula planară BF_3 de simetrie D_{3h}.

5.11 Schematizaţi orbitalul HOMO al moleculei de apă (aflată în planul yoz) cunoscând coeficienţii acestui MO daţi în Fig.2.

Curs 6

6.1 În Tabelul 1 este dat setul de baza STO-3G pentru molecula de apă. Explicitaţi orbitalul 1s şi orbitalul $2p_y$ al atomului de oxigen (fără calculul constantei de normare şi fără scalarea exponenţilor).

6.2 Discutaţi necesitatea adăugării funcţiilor de polarizare în seturile de bază. Daţi un exemplu de set de bază care să conţină funcţii de polarizare atât pentru atomii grei cât şi pentru cei uşori.

6.3 Ce se înţelege prin set de bază?

6.4 Scrieţi expresia generală a orbitalilor de tip Slater (STO).

6.5 Care sunt avantajele şi dezavantajele orbitalilor STO în calculele de structură electronică moleculară?

6.6 Deduceţi factorul de normare pentru un orbital STO de tip s.

Tabelul 1

```
AO basis set in the form of general basis input:
     1 0
S   3 1.00       0.000000000000
     0.1307093214D+03  0.1543289673D+00
     0.2380886605D+02  0.5353281423D+00
     0.6443608313D+01  0.4446345422D+00
SP   3 1.00       0.000000000000
     0.5033151319D+01 -0.9996722919D-01  0.1559162750D+00
     0.1169596125D+01  0.3995128261D+00  0.6076837186D+00
     0.3803889600D+00  0.7001154689D+00  0.3919573931D+00
****
     2 0
S   3 1.00       0.000000000000
     0.3425250914D+01  0.1543289673D+00
     0.6239137298D+00  0.5353281423D+00
     0.1688554040D+00  0.4446345422D+00
****
     3 0
S   3 1.00       0.000000000000
     0.3425250914D+01  0.1543289673D+00
     0.6239137298D+00  0.5353281423D+00
     0.1688554040D+00  0.4446345422D+00
****
```

6.7 Scrieţi expresia generală a orbitalilor de tip GTO.

6.8 Deduceţi constanta de normare pentru un GTO de tip s.

6.9 Care este principalul dezavantaj al orbitalilor de tip GTO faţă de cei de tip STO?

6.10 Scrieţi forma explicită a orbitalului $2p_x$ pentru atomul de O în cazul setului de bază STO-3G (vezi Tabelul 1).

6.11 Câţi orbitali virtuali rezultă dintr-un calcul cu setul de bază STO-3G asupra moleculei de metan?

6.12 Descrieţi setul de bază 6-31G(d).

6.13 Descrieţi setul de bază 6-31+G(d,p).

6.14 Câte funcţii de bază şi câte primitive conţine setul de bază 6-31G(d) pentru molecula de apă?

6.15 Care este avantajul introdus de către potenţialele efective de miez (ECP)?

6.16 Cui se datorează eroarea suprapunerii seturilor de bază?

6.17 Calculaţi corecţia BSSE şi energia de interacţiune corectată CP pentru un dimer al moleculei de apă.

Curs 7

7.1 Reprezentaţi un determinant Slater excitat corespunzător moleculei de metan şi unei excitaţii de tip "double".

7.2 Scrieţi expresia unei funcţii de undă multideterminantale în cazul metodei de tip CI.

7.3 Care este diferenţa dintre metodele de tip CI şi cele de tip MCSCF?

Curs 8

8.1 Scrieţi expresia densităţii electronice a unui sistem electronic molecular.

8.2 Demonstraţi prima teoremă Hohenberg-Kohn.

8.3 Enunţaţi cea de-a doua teoremă Hohenberg-Kohn.

8.4 Cum se calculează energia cinetică a electronilor în formalismul Kohn-Sham?

8.5 Ce conţine funcţionala de schimb corelare în teoria DFT?

8.6 Care dintre metodele KS-DFT şi HF subestimează valoarea gap-ului HOMO-LUMO pentru molecula de apă?

8.7 Prin ce diferă funcţionalele GGA de cele LDA?

8.8 Prin ce diferă ecuaţiile Hartree-Fock de ecuaţiile Kohn-Sham?

8.9 Ce termen conţin în plus funcţionalele hibride faţă de funcţionalele de tip GGA?

8.10 Scrieţi expresia funcţionalei Hohenberg-Kohn şi arătaţi ce termeni pot fi calculaţi exact.

General

1. What kind of calculation will provide the following route section in Gaussian?
Opt B3LYP/6-311G+(2df,p) gfinput gfprint pop(regular) Freq(Raman)
2. Explain the acronym: RHF/6-311G+(d,p)

II. Exerciţii

II.1 Atribuiţi spectrul ^{1}H RMN al moleculei de etanol (spectrul experimental este dat în Fig.3). La nivel B3LYP/6-31G(d), deplasarea chimică calculată pentru protonii moleculei de tetrametilsilan este 32.18 ppm.
Ce discrepanţe observaţi? Care este explicaţia acestora?

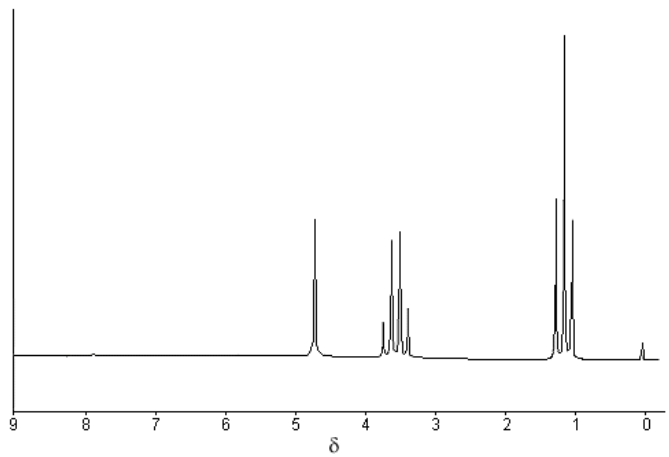


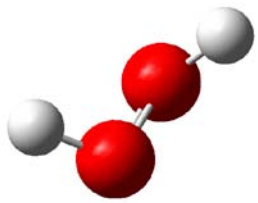
Fig.3 Spectrul experimental ^{1}H RMN al moleculei de etanol

II.2 H bonding in DNA base pairs

Which pair of DNA bases has the largest HB interaction energy?
See experimental values in C. Fonseca Guerra et al., JACS, 122 (2000) 4117.

II.3 . Rotational barrier of hydrogen peroxide

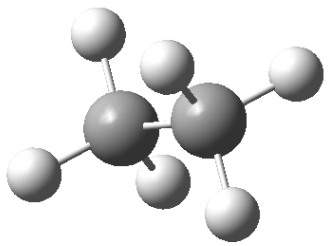
Note that the experimental structure of hydrogen peroxide is neither planar trans nor planar cis. It is twisted out of plane and there are therefore two barriers to rotation through the two planar structures. However, some poor basis sets incorrectly predict one of the planar structures to be the minimum energy structure.



Experimental

	KJ/mol	Kcal/mol
cis barrier	29.3	7.0
trans barrier	4.6	1.1

II.4 Rotational barrier in ethane

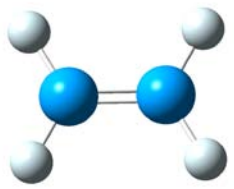


Experimental

KJ/mol	Kcal/mol
12.1	2.9

II. 5 Write a C (or FORTRAN) code to calculate the overlap integral between two 1s Gaussian primitives, based on the following formula:

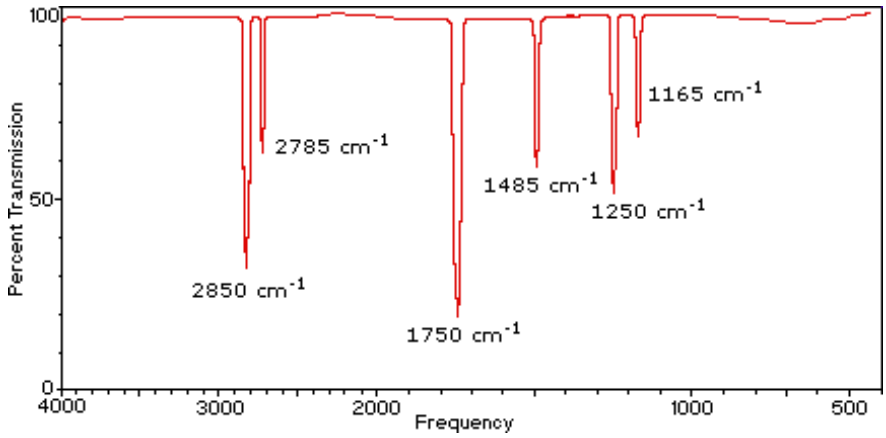
$$\left\langle GTO_1^s \middle| GTO_2^s \right\rangle = N_1 N_2 \left(\frac{\pi}{\alpha_1 + \alpha_2} \right)^{3/2} \exp\left[-\frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} R^2 \right]$$



II.6 a) Scrieţi matricea Z pentru molecula planară C_2H_4, a cărei structură este dată mai jos.

b) Determinaţi prin calcul înălţimea barierei de rotaţie a unuia dintre grupurile CH_2 faţă de celălalt.
c) Câte funcţii de bază implică un calcul cu setul de bază 6-31G(d,p) efectuat asupra acestei molecule?
d) Câţi orbitali virtuali rezultă dintr-un calcul cu setul de bază STO-3G asupra acestei molecule?

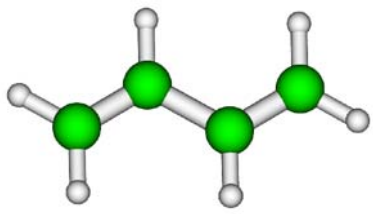
II.7 a) Assign the IR spectrum of formaldehyde; the experimental spectrum is given below.
b) Derive the appropriate scaling factors for different type of vibrations (i.e. –stretching, in plane bending, out of plane bending, rocking)



Experimental IR spectrum of formaldehyde in gas-phase

c) calculate its 1H NMR spectrum and compare to the experimental value (9.602ppm)

II.8 Use the B3LYP/6-31+G(d,p) method to find out which of the two (*cis* and *trans*) conformers of butadiene is the most stable



trans-butadiene

II.9 Construct the Z-matrix for the chloroform molecule with C_{3v} symmetry and calculate its 1H and 13C NMR spectra (NMR spectra: δH=7.256ppm, δC=77.22ppm (in $CDCl_3$))

II.10 Optimize the geometry of H2, N2, ethylene, and benzene at the HF/6-31G(d) level of theory.
a) How do your optimized geometries compare with experiment?
b) Calculate the dissociation energies of H2 and N2 using DE = E(X2) – 2E(X).
Be sure to use the correct state for the atomic fragments. How do your results compare with experiment? Is the HF method working better for H2 or N2.
Discuss.

II.11 Calculate the potential energy curve of H2 at the HF/6-31G level. Choose bond lengths of 0.6, 0.7, 0.8, 1.0, 1.2, 1.6, 2.0, 2.4, 2.8, 3.2 Å. (Note: You might find it difficult to converge the HF calculations at the longer distances. In that case, you might find it useful to use guess=read, starting from the checkpoint file at a short distance, or to use the scan option.) Plot the resulting potential energy curve. Extrapolate your results to

obtain a DE value. How does it compare with that obtained in part b)? Discuss your result.

II.12 Which molecule – benzene or ethylene – has the smaller HOMO/LUMO gap? Is this consistent with your expectation? (Note the degeneracy of the p and p* orbitals of benzene.)

II.13 Using the geometry that you optimized in problem 1, calculate the dissociation energy of N2 at the HF and MP2 levels of theory (Note that MP2 automatically does HF as a first step) using each of the following basis sets: 6-31G, 6-31G(d), 6 -311G(d), 6-311G(2d), and 6-311G(2df).