

## CURSO-TALLER DE QUIMICA TEORICA Y COMPUTACIONAL. Examen del 15/09/00.

### *Módulo 1*

- 1) Escriba archivos de entrada completos (indicando líneas de comandos, especificación de carga y multiplicidad, definición de la geometría inicial mediante una matriz Z, asignación de parámetros estructurales iniciales, etc.) para realizar los siguientes cálculos con el programa Gaussian98:
  - a) localización de la estructura del radical neutro CH<sub>3</sub> plano con cálculo inicial de las derivadas segundas analíticas.
  - b) localización de la estructura del radical neutro CH<sub>3</sub> tetraédrico con cálculo final de frecuencias.
  - c) localización de la estructura del complejo de capa cerrada [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+2</sup> en sus formas cis y trans.
  
- 2)
  - a) Especifique que tipo de sistemas de coordenadas puede utilizar para definir la geometría de una molécula, indicando que ventajas tiene cada clase de definición a la hora de realizar una optimización de geometría.
  - b) ¿Qué es un átomo “dummy” y para que se usa en la definición de matrices Z?
  
- 3)
  - a) Para el caso de las moléculas de NH<sub>3</sub> y CO indique cuántas funciones gaussianas primitivas y cuántas contraídas implica el describirlas a nivel HF usando cada una de las siguientes bases:  
STO-3G; 4-31G; 6-31G; 6-31G\*; 6-31G(d,p); 6-31+G(2d,2p)
  - b) Indique si para el caso de alguna de estas dos moléculas dos o más bases de las anteriores son equivalentes entre sí.
  - c) ¿Qué tipo de base podría emplear para describir un sistema que incluya un metal de transición y que ventajas tiene ese tipo de descripción?
  
- 4) ¿Qué se entiende por contaminación de spin? Explique en que casos puede aparecer este problema, que consecuencias tiene y como se corrige.
  
- 5) Detalle cuáles son los métodos disponibles en el programa Gaussian98 para realizar estudios en los que se incluye la correlación electrónica, diferenciando cuáles de ellos le permiten recuperar la componente dinámica o estática de dicha energía o ambas. En cada caso describa la base del método, y de ejemplos de aplicación que correspondan a cada tipo de situación (i.e.: correlación estática y/o dinámica), discutiendo en forma comparativa exactitud y costo de estas metodologías.
  
- 6) Detalle en que tipo de situaciones es necesario refinar la estructura obtenida al buscar reactivos, productos o intermediarios de una reacción química, especificando a que se debe la aparición de este tipo de problema y como se resuelve según el resultado que obtiene en cada caso.
  
- 7) Especifique en forma sumaria qué tipo de propiedades moleculares puede determinar con el programa Gaussian98 en los siguientes casos: (a) a partir de un cálculo en el que se evalúa la función de onda y las derivadas primeras de la energía; (b) a partir de un cálculo en el que se evalúan también las derivadas segundas de la energía.
  
- 8)
  - a) ¿Qué información resulta fundamental para localizar la estructura del estado de transición de una reacción química?
  - b) ¿Cómo iniciaría la búsqueda de esta estructura con el programa Gaussian98 si conoce solamente la estructura de los reactivos y productos involucrados en el proceso?
  - c) ¿como comprueba que el punto de ensilladura localizado corresponde realmente al TS del proceso químico que le interesa estudiar?
  - d)

Explique que tipo de información se requiere para generar un camino de reacción con el programa Gaussian98 y que datos obtiene como resultado de este tipo de cálculo.

*Complemento Módulo 1, para quien rinde solo esta parte, sin haber realizado trabajo final.*

- 9) Describa que tipo de cálculos compuestos le permite realizar el programa Gaussian98 para obtener predicciones energéticas de exactitud similar a 1 incluye con funciones extendidas y correlación, pero a un costo computacional mucho menor. En cada caso describa sumariamente el tipo de procedimiento seguido (nivel utilizado para el cálculo de la estructura, frecuencias y su escalamiento, tipo de correcciones single-point realizadas, eventual uso de factores empíricos, etc.) y que orden de precisión logra con cada tipo de cálculo compuesto.
- 10) Describa sumariamente que tipos de métodos incluye el Gaussian98 para el cálculo de:
  - a) cargas atómicas nucleares
  - b) propiedades de un soluto en presencia del solvente.

*Preguntas Módulo 2*

- 11) a) Explique como se calcula la constante de velocidad de un proceso químico en el contexto de la teoría del estado de transición convencional (TST) indicando el tipo de información necesaria para dicho cálculo. b) ¿Qué diferencia existe entre la TST y la teoría variacional del estado de transición (VTST)? ¿Qué información adicional se requiere en un cálculo VTST respecto al TST? c) ¿Qué tipo de aproximaciones conoce para el tratamiento del efecto túnel, y en que tipo de reacciones se recomienda la
- 12) En el contexto del programa POLYRATE explique cuales son los tres tipos principales de cálculos que se puede realizar según la forma en que obtiene la información estructural y energética necesaria para realizar un cálculo VTST con efecto túnel. Indique en los casos que sea necesario el tipo de archivos usados para ingresar la información requerida para el cálculo.