

CURSO-TALLER DE QUIMICA TEORICA Y COMPUTACIONAL. Examen del 24/04/00.

- 1) Escriba el archivo de entrada completo para un cálculo Gaussian98 en el que se lleva a cabo la búsqueda de un mínimo para la estructura de un complejo débil ionizado (catión radical) entre el formaldehído y el amoníaco. Justifique las elecciones que realice en cuanto a nivel de cálculo y opciones para la búsqueda que incluye en la línea de comandos. En la definición de la estructura explicita la carga y multiplicidad del sistema, y en la matriz Z asigne diedros aproximados para la definición.
- 2) ¿En qué casos puede ser recomendable utilizar una definición de la geometría inicial en coordenadas cartesianas? ¿Conoce alguna utilidad del paquete Gaussian98 que le permite convertir definiciones entre distintos tipos de formatos?
- 3) Explique qué diferencia existe entre los siguientes conjuntos de base, indicando cuál es el más adecuado para el tipo de estudio que usted realizó en este curso (justifique en términos de compromiso entre exactitud y c
a) 4-31G; b) 6-31G*; c) 6-31+G(d); d) 6-311G(d,p); e) 6-311++G(2d,2p)
- 4) ¿Qué se entiende por contaminación de spin? Explique en que casos puede aparecer este problema, que consecuencias tiene y como se corrige.
- 5) a) Suponga que desea realizar un cálculo en el que la inclusión de la correlación dinámica sea crucial para obtener resultados aceptables. Indique que métodos dispone en el programa Gaussian98 para realizar este tipo de cálculos. b) si ahora su problema requiere de recuperar la correlación estática, ¿cuál sería su elección en este caso? Nota: si conoce ejemplos de ambos tipos de situaciones, proporciónelos.
- 6) Suponga que al efectuar la búsqueda de una especie estable usando la línea de comandos `#HF/6-311+G(d,p) opt=(grad,noigentest) nosymm` su cálculo converge, obteniendo YES en todos los controles finales de la optimización. Al caracterizar el punto estacionario obtenido con un cálculo de derivadas segundas, le ocurre que:
a.- La curvatura del punto estacionario es correcta, pero uno o más de los controles de convergencia del segundo cálculo muestra un NO.
b.- Encuentra un valor propio negativo de la matriz de derivadas segundas.
Indique en cada caso, cual es el significado del resultado obtenido, y como procedería para asegurarse de haber encontrado y caracterizado en forma adecuada el compuesto estable que estaba buscando.
- 7) Describa sumariamente qué tipo de propiedades moleculares puede calcular con el programa Gaussian98, y cuáles son los comandos necesarios para su cálculo. (Sugerencia: realice la presentación agrupando las propiedades en tres categorías: (a) cálculo de propiedades energéticas; (b) cálculo de propiedades estructurales; (c) cálculo de propiedades espectrales).
- 8) Suponga que desea caracterizar el estado de transición de una reacción química de la que solamente conoce la estructura de los reactivos y productos involucrados (por ejemplo la adición de NH₃ al formaldehído, para dar HC(NH₂)OH). Explique en detalle como procedería para localizar la estructura del punto de ensilladura de primer orden y como comprobaría que el mismo corresponde realmente al TS del proceso químico que le interesa estudiar.
- 9) 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

- 10) En el contexto del programa POLYRATE explique cuales son los tres tipos principales de cálculos que se puede realizar según la forma en que se 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 necesarios para realizar el cálculo.