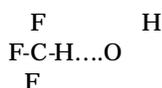


CURSO-TALLER DE QUIMICA TEORICA Y COMPUTACIONAL. Examen del 27/07/99.

1) ¿Qué tipo de sistemas de coordenadas puede utilizar para definir la geometría de una molécula en el contexto del programa Gaussian98? Discuta los pro y contras del uso de cada uno de ellos, y escriba la matriz Z que utilizaría para definir la estructura siguiente en un cálculo de optimización de geometría:



2) ¿Cuáles son las diferencias existentes entre los siguientes conjuntos de base?:

a) 4-31G; b) 6-31G\*; c) 6-31+G(d); d) 6-311G(d,p); e) 6-311++G(2d,2p)

Cuál de ellos utilizaría para un cálculo de la barrera del proceso reactivo  $\text{CHF}_3 + \text{OH}$  y por qué?

3) Explique que diferencia fundamental existe entre una función de onda RHF, UHF y ROHF. ¿En qué casos usaría con tranquilidad cada una de ellas?

4) Describa las diferencias fundamentales entre los métodos que incluyen correlación presentados en este curso: DFT, MP2, QCISD. ¿Puede recuperar cualquier tipo de correlación (i.e.: correlación dinámica y/o estática) con ellos?

5) Suponga que intenta localizar la estructura de una especie estable participante en una reacción (por ej., un intermediario). Luego de realizar una optimización de geometría utilizando la línea de comandos `#ROMP2(full)/6-311++G(2pd,2df) opt=(grad, noeigentest) nosymm`, su cálculo converge, obteniendo YES en todos los controles finales del mismo. Al caracterizar el punto estacionario obtenido, le ocurre que:

a.- Encuentra un valor propio negativo de la matriz de derivadas segundas.

b.- La curvatura del punto estacionario es la correcta, pero uno o más de los controles de convergencia del segundo cálculo muestra un NO.

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.

6) Si quisiera estudiar las propiedades termodinámicas de la molécula  $\text{CH}_3\text{OH}$ , ¿que tipo de cálculo debería hacer y que información obtendría del mismo en el contexto del programa Gaussian98?

7) Resuma las principales propiedades moleculares que es posible determinar con el programa Gaussian98, explicando brevemente cuáles son los comandos necesarios para su cálculo.

8) ¿Cómo procedería para localizar el estado de transición de una reacción si:

a.- no dispone de ninguna información estructural sobre el mismo

b.- cuenta con la estructura calculada a un nivel diferente de teoría?

Si al caracterizar la estructura hallada en su búsqueda, encuentra que la misma posee dos valores propios negativos de la matriz de derivadas segundas, ¿cómo procedería para hallar el verdadero punto de ensilladura de primer orden?

9) ¿Tiene sentido realizar un cálculo de frecuencias sobre una estructura que no ha sido previamente optimizada? Justifique su respuesta.

- 10) Explique que tipo de relación hay entre los requerimientos de tiempo de CPU, memoria y espacio en disco requeridos para realizar
- a. – una optimización de geometría con el método de Berny Schlegel (grad) al nivel UMP2
  - b. – una optimización de geometría al nivel ROMP2
  - c. – un cálculo de frecuencias analítico
  - d. – un cálculo de frecuencias numérico.