

EXAMEN DE MODELOS TEORICO-COMPUTACIONALES EN FISICOQUIMICA. (OPTATIVA BQ083). 11 DE JUNIO DE 1999.

Lea atentamente el texto de cada pregunta antes de proceder a contestarlas.

1) **a)** Explique cuál es la base física de la aproximación de Hartree-Fock y describa sumariamente las etapas previstas en el desarrollo del proceso autoconsistente (SCF). **b)** Suponga que se le pide calcular la función de onda y la energía de un sistema monoeléctrico ¿puede obtener datos sin recurrir a la aproximación de Hartree-Fock? Justifique su respuesta.

2) La forma general del Hamiltoniano cuántico de un sistema molecular con N electrones es la siguiente:

$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_A \frac{1}{m_A} \hat{\nabla}_A^2 - \frac{\hbar^2}{2m_{el}} \sum_{i=1}^N \hat{\nabla}_i^2 - \sum_{A,i} \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{A,i}} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{A,i}} + \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{A,B}}$$

Donde Z_A , m_A , m_{el} , R_{AB} , $r_{A,i}$ y r_{ij} simbolizan el número atómico, masa y posición relativa de las partículas que integran la molécula, como se ha visto en el curso. **a)** Identifique a qué componente de la energía del sistema (i.e., energía cinética o potencial, nuclear o electrónica, etc.) corresponde cada término de la ecuación. **b)** ¿Cuál es la aproximación central de la química cuántica que me permite despreciar el primer término, y convierte el segundo en una constante a una geometría nuclear dada? (De el nombre de esta aproximación y explique en que se basa y que consecuencias tiene su aplicación en el estudio de sistemas moleculares).

3) A continuación encontrará una lista de 4 propiedades a estudiar con un programa que permite utilizar los métodos indicados en la lista de la derecha. Indique qué método utilizaría en cada caso, justificando brevemente el/los motivo/s en los que se basa para seleccionar uno u otro método. (Nota: puede proponer más de un método para estudiar una misma propiedad; suponga que para los cálculos posee un PC pentium 120 como los empleados en el curso).

PRAPIEDADES QUIMICAS A ESTUDIAR	METODOS DISPONIBLES
p1) Determinación de la energía de una reacción química entre moléculas orgánicas pequeñas.	m1) Mecánica Molecular (MM), campo de fuerza MM+.
p2) Análisis conformacional de un ácido nucleico.	m2) MM, campo de fuerza AMBER.
p3) Estudio del potencial electrostático en el sitio activo de un enzima.	m3) Método semiempírico PM3.
p4) Diferencia de energía HOMO-LUMO en un dipéptido.	m4) ab initio HF/6-31G* m5) MP2/6-31G* (sólo cálculos single point) m6) Métodos de frontera clásico cuánticos.

4) La absorción de luz en el visible o en el UV por parte de la materia se origina en transiciones electrónicas. Indique qué tipos de transiciones electrónicas conoce, especificando el tipo de orbitales involucrados en las mismas, y el carácter permitido/prohibido de las mismas.

5) ¿A que tipo de transición corresponde un espectro de resonancia magnética nuclear (RMN)? Indique cómo se relaciona la separación de niveles con la intensidad del campo magnético externo, y qué tipo de información puede obtener con un espectro RMN.

6) **a)** Explique qué es una función de partición molecular, escribiendo la ecuación correspondiente (explícite significado de cada variable contenida en la misma). **b)** ¿Qué magnitudes termodinámicas puede calcular a partir de la función de partición de un sistema?

7) Explique como realiza un cálculo de Dinámica Molecular ¿qué tipo de aplicación práctica puede tener este tipo de técnica?