

CURSO - TALLER DE QUÍMICA COMPUTACIONAL (Reactividad y Cinética)

(Se dictará a partir del 2003)

Previaturas:

Tener aprobados los cursos y exámenes de Físicoquímica I y II.

Programa del curso:

MÓDULO I. CARACTERIZACIÓN DE ESPECIES PARTICIPANTES EN PROCESOS QUÍMICOS REACTIVOS Y SUS PROPIEDADES HACIENDO USO DE PAQUETES COMPUTACIONALES.

Programa teórico:

Bolilla 1.- Búsqueda de especies estables (reactivos, productos y especies intermediarias): mínimos sobre la superficie de energía potencial (6 clases = 3 semanas)

- 1.1. Definición de la estructura inicial. Distintos sistemas de coordenadas.
- 1.2. El guess inicial para el cálculo de los orbitales moleculares
- 1.3. Selección del conjunto de base.
- 1.4. Métodos con y sin correlación electrónica
- 1.5. Sistemas de capa cerrada y capa abierta: RHF, ROHF y UHF
- 1.6. Compromiso entre precisión y requerimientos computacionales
- 1.7. Caracterización del punto estacionario: cálculo de derivadas segundas de la energía. Métodos numéricos vs. Métodos analíticos.
- 1.8. Análisis de modos normales en sistemas poliatómicos. Frecuencias vibracionales y energía vibracional de punto cero (ZPVE).
- 1.9. Refinando estructuras...
- 1.10. Mínimos globales y relativos. Análisis químico de datos estructurales y energéticos. Calor de reacción en términos de energía interna, entalpía y energía libre.
- 1.11. Cálculo de propiedades moleculares.

Bolilla 2.- Localización de complejos activados: puntos de ensilladura de primer orden (3 clases=1 ½ semana)

- 2.1. Proposición de la estructura inicial en regiones de la PES de curvatura adecuada. Algoritmos de búsqueda vs. intuición química.
- 2.2. Algoritmos para la localización de puntos de ensilladura. Técnicas mixtas.
- 2.3. Caracterización del punto de ensilladura de primer orden. Análisis de las componentes del vector propio asociado a la frecuencia imaginaria. Frecuencias vibracionales y ZPVE.
- 2.4. Barreras de reacción.

Bolilla 3.- Localización de puntos no estacionarios: construcción del camino de reacción y análisis global de superficies. (3 clases = 1 ½ semana)

- 3.1. Algoritmos disponibles para el cálculo de caminos de reacción. Compromiso entre costo del cálculo y precisión del mismo.
- 3.2. Sistema de coordenadas isoenergéticas
- 3.3. Recomendaciones para la elección del paso de gradiente.
- 3.4. Análisis de modos normales para puntos no estacionarios: proyección de la matriz de derivadas segundas. Verificación de la convergencia en el camino de reacción

3.5. Análisis global de superficies para el estudio de la reactividad química. Superficies analíticas, y superficies generadas punto a punto con métodos NDDO-SRP.

3.6. Efectos del solvente sobre la reactividad: el modelo IEF/PCM

Programa de práctico:

Práctico 0

Familiarización con el programa Gaussian 98w.

Práctica 1

Sistemas de coordenadas en la definición de la geometría molecular.

Práctica 2

Efecto del cambio del conjunto de base sobre la estructura y la energía.

Práctica 3

Optimización de geometrías en sistemas de capa abierta y de capa cerrada.

Práctica 4

Incorporación de la correlación electrónica.

Práctica 5

Optimización de geometrías y caracterización de especies estables I.

Práctica 6

Optimización de geometrías y caracterización de especies estables II: Estrategias para el refinamiento.

Práctica 7

Propiedades Moleculares.

Práctica 8

Búsqueda y caracterización de un estado de transición.

Práctica 9

Determinación del camino de reacción (IRC) para una reacción de sustitución Sn2.

Práctica 10

Modelando sistemas en solución: modelos del continuo.

Carga horaria y frecuencia:

6 horas semanales de teórico-práctico obligatorios; y

2 horas semanales de práctico computacional guiado opcionales.

Docentes:

Teóricos-prácticos:

Dra. Laura Coitiño (responsable del equipo, Gr.4, DT)

Lic. Pablo Dans (Asistente)

Bach. Alexandra Castro (Ayudante)

Bach. Sylvia Vazquez (Ayudante)

MÓDULO 2- MODELADO DE LA CINÉTICA DE REACCIONES QUÍMICAS EN FASE HOMOGÉNEA Y HETEROGÉNEA USANDO LA VTST Y EL PAQUETE POLYRATE

Programa de teórico:

Bolilla 1.- Estudio de las propiedades dinámicas de procesos químicos reactivos. Generalidades de la Teoría Variacional del Estado de Transición (VTST), el programa POLYRATE y productos derivados. (6 clases = 3 semanas)

- 1.1 El cálculo de constantes de velocidad usando la VTST con efecto túnel multidimensional. Tipo de información que se puede modelar. Terminología empleada para identificar los distintos niveles de teoría VTST y aproximaciones utilizadas para reacciones complejas. Alternativas para la obtención de la información estructural. Estructura básica del programa y modalidades de uso. Preparación de archivos de entrada y análisis de ejemplos de cálculos simples: Cálculos con superficies analíticas.
- 1.2 La familia de métodos de dinámica directa. Información requerida para el cálculo directo (estructuras, energías, y derivadas de la energía). Métodos nativos en POLYRATE. Utilidad de la interfase GAUSSRATE.
- 1.3 Métodos para interpolar propiedades en estados de transición generalizados: cálculos IVTST-n. Opciones disponibles para este tipo de métodos. Construcción de los archivos de entrada y cálculos aplicados. Análisis de la información calculada.
- 1.4 Mejorando la precisión del estudio: cálculos Dual Level. Información requerida al nivel superior e inferior. Cómo elegir la combinación de niveles. Uso de superficies NDDO-SRP como nivel inferior. Parametrización del método para la reacción estudiada.

Bolilla 2.- Entrando en detalles sobre el cálculo de las constantes de velocidad. Propiedades de reactivos, productos, estado de transición, y el camino de reacción. (3 clases=1 ½ semana)

- 2.1 Generación del camino de reacción. Integradores disponibles. Consideraciones sobre el costo del cálculo del RP. Generación del primer paso a partir del estado de transición. Orientación de la estructura molecular y propiedades dinámicas. Proyección de puntos para mejorar la descripción del camino.
- 2.2 Análisis de modos normales transversales. Sistemas de coordenadas utilizados (rectilíneas y curvilíneas). Introducción de tratamientos más sofisticados en el cálculo de las funciones de partición: tratamiento de la anarmonicidad, y la rotación interna.
- 2.3 Efecto túnel y cálculo de la curvatura. Consideraciones especiales. Cálculo de la masa reducida para los estados de transición generalizados.

Bolilla 3.- Análisis de resultados: dependencia de la constante de velocidad con la temperatura. Cálculo de constantes cinéticas isotópicas. (3 clases=1 ½ semana)

- 3.1 Análisis de la información cinética. Efectos de tipo variacional. Importancia de las correcciones por efecto túnel. Error del método.
- 3.2 La dependencia de las constantes calculadas con la temperatura. Cálculo de energías de activación. Curvatura en las curvas de Arrhenius.
- 3.3 Efectos cinéticos isotópicos. Cómo se calculan y que tipos de conclusiones permiten obtener sobre la estructura del estado de transición y el mecanismo de una reacción.

Carga horaria y frecuencia:

6 horas semanales de teórico-práctico obligatorios; y
2 horas semanales de seminarios y discusión de artículos.

Docentes:

Teóricos-prácticos:

Dra. Laura Coitiño (responsable del equipo, Grado 4, DT)

Bach. Sylvia Vazquez (Ayudante)

Bach. Alexandra Castro (Ayudante)