
Nombre de la unidad curricular: Curso-Taller de Química Computacional (Módulo I)

Forma parte de la Oferta Estable: Si

Licenciaturas: Bioquímica

Frecuencia y semestre de la formación al que pertenece: Bienal (años impares); semestre impar.

Créditos asignados: 11 créditos

Nombre de la docente responsable: Prof. Dra. Laura Coitiño

E-mail: laurac@fcien.edu.uy

Requisitos previos: Para grado (*este curso se ofrece para grado y posgrado en simultáneo, con una parte en común a ambos en las 9 semanas iniciales y una parte diferencial como proyecto aplicado de distinta dificultad y carga horaria en las 6 semanas finales según caso*) se requiere haber aprobado en forma previa un curso universitario de carácter teórico-práctico introductorio con examen sobre modelización computacional de la estructura y propiedades moleculares con métodos cuánticos y clásicos, fundamentos de espectroscopía molecular y termodinámica estadística. Nociones básicas de mecanismos de reacción a nivel atómico/electrónico.

Ejemplos de unidades curriculares de Facultad de Ciencias u otros que aportan dichos conocimientos: Curso y examen de Físicoquímica Moderna (BFQ03) o sus equivalentes.

Conocimientos adicionales sugeridos: Manejo básico de Linux a nivel de usuario.

Objetivos de la unidad curricular:

a) Herramientas, conceptos y habilidades que se pretenden desarrollar

Proporcionar formación rigurosa a nivel de profundización sobre los fundamentos teóricos y aplicaciones prácticas con herramientas profesionales (Gaussian09/16 y Gaussview sobre Linux) para el modelado computacional de la estructura electrónica, reactividad y propiedades espectroscópicas de especies participantes en procesos químicos (especies estables y estados de transición), caminos de reacción y mecanismos. Integrar la enseñanza con la investigación a través de proyectos de curso individuales aplicados. Trabajar habilidades "blandas" junto con las disciplinares: comunicación científica oral y escrita, toma de decisiones y conductas éticas en el trabajo científico.

b) En el marco del plan de estudios

Electiva de profundización – Tramos de orientación académica y bioinformática. Asignatura sugerida para quienes buscan desarrollar su tesina de graduación en aplicaciones de modelado computacional de sistemas moleculares.

Temario sintético de la unidad curricular:

Cálculos de estructura electrónica con métodos cuánticos ab initio HF/SCF, post-HF (MPn, CI, CC) y DFT. Caracterización rigurosa de especies estables y estados de transición de procesos reactivos. Modelado de propiedades moleculares, reconocimiento molecular y reactividad. Determinación de mecanismos y caminos de reacción, termoquímica y cinética computacional. Modelado de efectos del medio (discretos, continuos, mixtos).

Temario desarrollado:

CONTENIDO TEORICO

Bolilla 1. Búsqueda y caracterización de especies estables (reactivos, productos y especies intermediarias) con métodos cuánticos

- 1.1. Definición de la estructura inicial y sistemas de coordenadas. Superficies de energía potencial, aproximaciones.
- 1.2. Bases conceptuales de métodos cuánticos ab initio. Hartree-Fock y Roothan-Hall. El *guess* inicial para el cálculo de los orbitales moleculares.
- 1.3. Selección del conjunto de base. Pseudopotenciales y bases asociadas.
- 1.4. Sistemas de capa cerrada y capa abierta: tratamientos RHF, ROHF y UHF.
- 1.5. Métodos sin/con correlación electrónica: HF, MP, CI, CC, DFT.
- 1.6. Compromiso entre precisión y requerimientos computacionales.
- 1.7. Caracterización de especies estables: puntos estacionarios, búsqueda y verificación. Algoritmos de búsqueda, cálculo de derivadas segundas de la energía. Métodos numéricos vs. Métodos analíticos.
- 1.8. Análisis de modos normales de vibración, frecuencias armónicas 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.

Bolilla 2. Propiedades moleculares globales y locales

- 2.1. Predictores de reactividad global/local: teorema de Koopmans, OMs canónicos de frontera, energía de ionización y afinidades electrónicas.
- 2.2. Predictores de reactividad global/local en la DFT conceptual: dureza, blandura, potencial químico electrónico, electrofilia y funciones de Fukui.
- 2.3. Representaciones de la densidad electrónica: total y de spin.
- 2.4. Predictores del reconocimiento molecular: potencial electrostático molecular (3D y mapeado) y momento dipolar molecular.
- 2.5. Análisis poblacional, cargas atómicas y órdenes de enlace.
- 2.6. Espectros vibracionales.
- 2.7. Espectros UV-Vis con TD-DFT: absorción y emisión.
- 2.8. Espectros EPR y NMR
- 2.9. Estrategias para obtener energías de reacción con alta exactitud: CBS, Gaussian-1/2/3/4 y otros.

Bolilla 3. Estados de transición: caracterización de puntos de ensilladura de primer orden

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

Bolilla 4.- Localización de puntos no estacionarios: camino de reacción IRC y análisis global de superficies de energía potencial

- 4.1. Algoritmos disponibles para el cálculo de caminos de reacción (Euler, Runge-Kutta, González-Schlegel, HPC y EulerPC). Compromiso costo-precisión del cálculo.
- 4.2. Sistema de coordenadas isoenergéticas. Recomendaciones para la elección del paso de gradiente.
- 4.3. Complejos de reactivos y de productos desde el IRC.
- 4.4. Análisis de modos normales para puntos no estacionarios: proyección de la matriz de derivadas segundas. Verificación de la convergencia en el camino de reacción.
- 4.5. Análisis global de superficies para el estudio de la reactividad química. Superficies analíticas y superficies generadas punto a punto con métodos NDDO-SRP.

Bolilla 5.- Reactividad en sistemas complejos: efectos del entorno

- 5.1. Efectos del solvente sobre la reactividad: modelos discretos y continuos (Born, Onsager, Poisson-Boltzmann, PCM, SMD). Aproximaciones mixtas.
- 5.2. Métodos de frontera: QM/MM, IMOMM, IMOMO, etc.

CONTENIDO PRÁCTICO

Práctico 1. Introducción a los programas Gaussian 09/16 y GaussView 5. Archivos de entrada, salida y temporales.

Práctico 2. Sistemas de coordenadas en la definición de la geometría molecular y su eficiencia según el tipo de cálculo.

Práctico 3. Efecto del conjunto de base sobre la estructura y la energía.

Práctico 4. Optimización de geometría sobre sistemas de capa abierta y cerrada con las

aproximaciones RHF, UHF y ROHF.

Práctico 5. Incorporación de la correlación electrónica: post-HF y DFT.

Práctico 6. Optimización de geometrías y caracterización de especies estables (I)

Práctico 7. Optimización de geometrías y caracterización de especies estables (II): Estrategias para el refinamiento.

Práctico 8. Propiedades moleculares (I): Descriptores de reactividad química y reconocimiento molecular.

Práctico 9. Propiedades moleculares (II): Cargas atómicas, densidad de spin y espectros vibracionales y NMR.

Práctico 10. Modelando sistemas en solución con modelos implícitos de continuo polarizable.

Práctico 11. Búsqueda y caracterización de estados de transición.

Práctico 12. Determinación del camino de reacción IRC y de complejos de reactivos/productos.

Práctico 13. ONIOM QM:MM y QM:QM en Gaussian 09/16 y definición de las regiones con GaussView5.

Práctico 14. Espectros UV-Vis con TD-DFT.

PROYECTO DE CURSO APLICADO:

Se asigna un problema real abierto y se plantea que cada estudiante diseñe y aplique una estrategia de modelado computacional que emplee conceptos y para abordarlo durante las 6 semanas finales del semestre. Incluye dos exposiciones orales (inicial sobre objetivos y estrategia; final con exposición y análisis de resultados) y un informe escrito.

Bibliografía

a) Básica:

- F. Jensen. Introduction to Computational Chemistry, 3rd Edition (2017) Wiley.
- C. Cramer. Essentials of Computational Chemistry: Theory and Models, 2nd Edition (2004) Wiley.
- J. B. Foresman and Æ Frisch, Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, 3rd Edition (2015) Gaussian, Inc.: Wallingford, CT.

b) Complementaria:

- E. Lewars. Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics (2016) Springer.
- A. Szabo, N.S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory (1996) Dover Publications Inc., Mineola, NY.
- I. Levine. Quantum Chemistry, 7th Edition (2014) Pearson.
- S. Blinder, E. House. Mathematical Physics in Theoretical Chemistry, 1st Edition (2019) Elsevier.

Modalidad cursada: Presencial, teórico-práctico (laboratorio computacional + proyecto de curso aplicado).

Metodología de enseñanza: clases magistrales de teórico integradas a prácticos protocolizados durante las primeras 9 semanas; 2 seminarios de discusión de artículos intercalados y exposiciones inicial y final del proyecto, aprendizaje basado en proyectos.

Duración en semanas: 15

Carga horaria total: 165

Carga horaria detallada:

- a) **Horas aula de clases teóricas:** 36
 - b) **Horas aulas de clases prácticas:** 51 (36 protocolizadas + 15 mínimas en el proyecto de curso de grado)
 - c) **Horas de seminarios:** 8
 - d) **Horas de talleres:** No corresponde
 - e) **Horas de salida de campo:** No corresponde
 - f) **Horas sugeridas de estudio domiciliario durante el período de clase:** 70.
-

Sistema de APROBACIÓN final

Tiene examen final: Si

Se exonera el examen final: No

Nota de exoneración (del 3 al 12): No corresponde

Sistema de GANANCIA

a) Características de las evaluaciones:

Sistema de evaluación continua en las actividades prácticas protocolizadas y de desarrollo práctico en proyecto de curso individual acompañada por tutor/a docente. Seminarios de discusión de 2 artículos científicos y exposición de objetivos del proyecto y estrategia de abordaje y defensa oral final del trabajo. Informe de proyecto.

b) Porcentaje de asistencia requerido para ganar la unidad curricular: 80% en las 9 semanas iniciales.

c) Puntaje mínimo individual de cada evaluación y total: 60%

d) Modo de devolución o corrección de pruebas: actividades orales: devolución al momento; prácticos: promedio al fin del curso; proyecto de curso: devolución informe escrito corregido.

Habilitada a rendir en calidad de examen libre: No*

*Por resolución del Consejo de Facultad de Ciencias de fecha 24/02/2022 este ítem no fue aprobado dado que se encuentra en un proceso de revisión institucional

COMENTARIOS o ACLARACIONES:

ATENCIÓN: Este curso tiene **cupo mínimo de 2 y máximo de 10 estudiantes** de grado/posgrado globalmente, determinado por la capacidad del aula de informática donde se desarrollarán las dos clases semanales teórico-prácticas de 4 hs c/u. (9 semanas iniciales) y la capacidad del equipo docente de tutorear los proyectos de curso individuales (6 semanas finales, 15/30 horas mínimas para grado/ posgrado). Se dará prioridad en este cupo a quienes al momento de la inscripción tengan planteado formalmente el curso como actividad curricular enmarcada en un plan de estudios de posgrado (Química, Bioinformática, Biología, etc.) o de grado (Lic. en Bioquímica u otras formaciones).