

26 F
1982

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DEPARTAMENTO: de Física

ASIGNATURA: Teoría de Orbitales Moleculares. Fundamentación y
Aplicaciones

CARRERA/S: Cs. Fisicas - Doctorado ORIENTACION:

PLAN

CARACTER: Optativo

DURACION DE LA MATERIA: 1 (un) cuatrimestre

HORAS DE CLASE: a) Teóricas .2...hs. b) Problemashs
c) Laboratoriohs. d) Seminarioshs
c) Totales: .2..hs.

ASIGNATURAS CORRELATIVAS

1. Formulación del problema molecular básico. El problema del movimiento nuclear. Preliminares matemáticos. Soluciones de la ecuación de Schrödinger para estados estacionarios. Principios que rigen las soluciones aproximadas del problema de autovalores. La elección de funciones aproximantes. Propiedades de la función uni-determinantal.
2. Formalismo del campo autoconsistente. El problema de la elección de funciones de la base. Deducción de las ecuaciones de Hartree-Fock-Roothaan para sistemas de capa cerrada. Sistemas de capa abierta. Estados excitados de sistemas de capa cerrada. Planteo del problema de interacción de configuraciones.
3. Ecuaciones del campo autoconsistente para funciones de onda de enlace generalizado de valencia (GVB) y Hartree-Fock (HF) de capa abierta. Introducción: definición de funciones de onda GVB. La expresión de la energía. Funciones de onda. Comparación de HF y GVB. Funciones de onda generalizadas GVB. las ecuaciones variacionales básicas y operadores de Fock generalizados.
4. Métodos semiempíricos. Ecuaciones seculares de Hückel. Extensiones del método de Hückel. El método de Pariser-Parr-Pople. Discusión de los métodos CNDO, INDO, MNDO y MNDO. Criterios de parametrización. Propiedades de los distintos métodos y estado actual de ellos.

5. Teorías de perturbaciones independientes del tiempo. las teorías de Rayleigh-Schrödinger y de Brillouin-Wigner. Los hamiltonianos de las perturbaciones magnéticas. El método SOS (suma sobre estados). El método CHF(de Hartree-Fock acoplado). El problema de la correlación espacial; teoría de perturbaciones de Brueckner y Goldstone.
6. Propagadores en física molecular teórica. Funciones de Green de la ecuación de Schrödinger. Operadores fermiónicos y segunda cuantificación. El hamiltoniano de interacción electrónica. Funciones de Green de los tiempos. Representación espectral. El propagador electrónico. La aproximación de Hartree-Fock. Deducción del operador de Fock a partir de una expansión en momentos y del método variacional. Propiedades de estabilidad de la función de Hartree-Fock. Ecuaciones de Hartree-Fock acopladas. El propagador de polarización y su aproximación autoconsistente. Expresiones para el cálculo de constantes de acoplamiento indirecto spin-spin nuclear en estas aproximaciones. Formalismo de super-operadores.
7. Efecto de solvente sobre las constantes de acoplamiento spin-spin nuclear. Tipos de interacciones soluto-solvente: interacciones específicas; efectos Stark y de campo de reacción; interacciones de dispersión. Mecanismos de las interacciones soluto-solvente que afectan las constantes de acoplamiento spin-spin nuclear. Tendencias experimentales observadas en las constantes de corto y de largo alcance. Modelos teóricos sobre las interacciones soluto-solvente: del campo de reacción de Onsager; del racimo (cubic closest packed cluster model); y del solvatón de Klopman.
8. Teoría del apantallamiento magnético nuclear. Consideraciones generales sobre el apantallamiento y la ecuación de Ramsey. Cálculo de las constantes de apantallamiento por medio de la teoría de orbitales moleculares. Dependencia de "medida" de los resultados. Distintas aproximaciones: el método de Pople; la formulación de Ramsey; empleo del método de Hartree-Fock acoplado; teoría de perturbaciones finitas; energía de excitación promedio ; el uso de bases formadas por orbitales atómicas invariantes de medida (GIAO).

BIBLIOGRAFIA

1. Modern Theoretical Chemistry, editado por Henry F. Schaefer III, volúmenes 3, 4, editado por G.A. Segal, vols. 7 y 8, Plenum, Nueva York, 1977.
2. MURRELL, J.N. y HARGET, A.J. "Semi-empirical self-consistent-field molecular orbital theory of molecules", Wiley, Londres (1972).
3. INWAR, M.J.S., "The molecular orbital theory of organic chemistry" McGraw-Hill, Nueva York, 1969.
4. POPEL, J.A. y BEVERIDGE, D.I., "Approximate Molecular orbital theory", McGraw-Hill, Nueva Yor, 1979.
5. LINDBERG, J. y OHRN, Y. "Propagators in quantum chemistry" Academic 1973.
6. Topics in Carbon 13 NMR spectroscopy, editado por P.D. Ellis, R. Ditchfield: Vol. 1 p.l., Wiley 1974.
7. Artículos originales de revistas especializadas

Firma del Profesor:

Aclaración de la firma: Dr. Rubén H. Contreras

Aprobado por Resolución CA 508/82

27 ABR 1982

Firma del Director:

DR. CONSTANTINO FERRO FONTÁN