

2F
1985

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DEPARTAMENTO: de Física

ASIGNATURA: ESTRUCTURA ELECTRONICA MOLECULAR

CARRERA/S: Doctorado en Cs. Físicas ORIENTACION:
PLAN.

CARACTER: Optativo

DURACION DE LA MATERIA: 1 (un) cuatrimestre

HORAS DE CLASE : a) Teóricas..... hs. b) Problemas..... hs.
c) Laboratorio..... hs. d) Seminarios..... hs.
e) Totaleshs

ASIGNATURAS CORRELATIVAS:

I. FUNCIONES DE ONDA DE MUCHOS ELECTRONES

El problema electrónico en las moléculas. Discusión detallada de la aproximación de Born-Oppenheimer. Los principios de las soluciones del problema de autovalores. La elección de funciones aproximantes. El principio de la exclusión de Pauli. Spin orbitales y orbitales espaciales. Productos de Hartree. Determinantes de Slater. La aproximación de Hartree-Fock. Elementos de la base de funciones. Ejemplos: la molécula de hidrógeno en el nivel de base mínima. Determinantes de estados excitados. Forma de la función de onda exacta. Energía de correlación y noción de interacción de configuraciones.

II. OPERADORES Y ELEMENTOS DE MATRIZ EN EL PROBLEMA MOLECULAR

Integrales mono y bi-electrónicas; notación, ejemplos de los elementos de matriz de H_2 en base mínima. Reglas generales para elementos de matriz, su deducción. Transición de orbitales de spin a orbitales espaciales. Integrales de Coulomb y de intercambio. Interpretación pseudo-clásica de la energía determinantal. Segunda cuantificación. Operadores de creación y aniquilación y sus relaciones de anticonmutación. Operadores de segunda cuantificación y sus elementos de matriz. Configuraciones spin-adaptadas. Operadores de spin. Determinantes restringidos y configuraciones spin-adaptadas. Determinantes irrestringidos.

Aprobado por Resolución DU 1516/85

III. EL FORMALISMO GENERAL DE HARTREE-FOCK

Operadores de Coulomb y de intercambio. El operador de Fock. Ecuaciones de Hartree-Fock; su deducción. El principio variacional. Variación funcional. El problema variacional lineal. Minimización de la energía asociada a un determinante de Slater. Las ecuaciones canónicas de Hartree-Fock. Interpretación de las soluciones de las ecuaciones de Hartree-Fock. Energías orbitales y teorema de Koopman. Teorema de Brillouin. El hamiltoniano de Hartree-Fock.

IV/. SISTEMAS DE HARTREE-FOCK RESTRICITOS DE CAPA CERRADA. ECUACIONES DE ROOZHAAN-HALL

Estados de Hartree-Fock de capa cerrada. Spin-orbitales restringidos. La base de funciones. La aproximación LCAO. Ecuaciones de Roothaan-Hall. La densidad de carga. Expresión para la matriz de Fock. Ortogonalización de la base. El procedimiento del campo autoconsistente. Valores esperados. Tipos de análisis poblacionales.

V. BASES DE FUNCIONES PARA MOLECULAS POLIATOMICAS

Introducción. Las bases de funciones gaussianas. Contracciones gaussianas. Las bases mínimas. Ejemplos: la base STO-3G. Ejemplos: la molécula de hidrógeno en la base STO-3G. Las bases de calidad doble zeta. La base 4-31G. Las bases polarizadas. Ejemplos: 6-31 G^x y 6-31 G^{xx}. Ejemplos de cálculos con funciones de onda de capa cerrada. Energías totales. Potenciales de ionización. Geometrías de equilibrio. Análisis poblacionales. Cargas y momentos dipolares.

VI. FORMALISMO IRRESTRICITO DE HARTREE-FOCK DE CAPA ABIERTA. ECUACIONES DE POPL-NESEBT

Spin-orbitales irrestrictos. Hartree-Fock de capa abierta. Introducción de la base. Las ecuaciones de Pople-Nesbet. Matriz densidad irrestricta. Densidad de spin. Expresión de la matriz de Fock. Solución de las ecuaciones SCF irrestrictas. Ejemplos ilustrativos. El problema de la disociación y su solución irrestricta.

VII. METODOS QUASI-AB-INITIO Y SEMI-EMPIRICOS

El método quasi-ab-initio PRDDO. Los métodos semi-empíricos de Hückel y Hückel extendido. Los métodos semi-empíricos autoconsistentes con la aproximación ZDO. Los niveles de aproximación CNDO, INDO y NDDO. Sus versiones parametrizadas. Sus aplicaciones.

BIBLIOGRAFIA

Libros

Modern Theoretical Chemistry

Vol 3: "Methods of Electronic Structure Theory", editado por H.E. Schaefer III.

Vol 4: "Applications of Electronic Structure Theory", editado por H.F. Schaefer III.

Vol 7: "Semiempirical Methods of Electronic Structure Calculation"
Parte A: Techniques, editado por G.A.Segal.

Vol 8: "Semiempirical Methods of Electronic Structure Calculation"
Parte B: Applications, editado por G.A.Segal.

Plenum Press

"Approximate Molecular Orbital Theory"

J.A.Pople y D.L.Beveridge, Mc Graw-Hill Book Co.

"The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry"

M.J.SDewar. Mc Graw-Hill Book Co.

"Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory"

A.Szabo y N.S.Ostlund, Macmillan Publishing Co.

"The Quantum Theory of Molecular Electronic structure"

R.G.Parr, W.A.Benjamin Inc., Publishers

"Methods in Molecular Orbital Theory"

A.G.Turner, Prentice-Hall, Inc.

Artículos

-C.C.J.Roothaan, "New Developments in Molecular Orbital Theory",
Revs.Mod.Phys. 23, 69-89 (1951)

-Per O. Löwdin, "Physical Interpretations by Means of Density Matrices,
Natural Spin-Orbitals and Convergence Problems in the Method of
Configurational Interaction", Phys. Rev., 97, 1474-1498(1955)

- Per O.Löwdin, "Study of the Ordinary Hartree-Fock Approximation",
Phys. Rev., 97, 1490-1508 (1955)

Firma del Profesor: *Jorge A. Medrano*

Aclaración de Firma: Dr. Jorge A. Medrano

Firma del Director:

[Handwritten Signature]
DR. EDUARDO E. CASELLI
A/C. DEL DESPACHO
DEPARTAMENTO DE FÍSICA