

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DEPARTAMENTO: de Física

ASIGNATURA: ESTRUCTURA ELECTRONICA MOLECULAR

CARRERA/S: Ciencias Físicas y Ciencias Químicas

ORIENTACION: Química Física y Química Orgánica.

PLAN:

CARACTER: Optativa

DURACION DE LA MATERIA: 1 (un) cuatrimestre

HORAS DE CLASE: a) Teóricas.....<sup>6</sup>..... hs. b) Problemas.....<sup>4</sup>..... hs.  
c) Laboratorio:..... hs. d) Seminarios..... a determinar ..... hs.  
e) Totales: un mínimo de 10 hs.

ASIGNATURAS CORRELATIVAS: Tratándose de una materia de post-grado se exigirá título de Licenciado en Ciencias Físicas o de Licenciado en Ciencias Químicas. Si se utiliza la opción de cursar una única materia de Doctorado antes de alcanzar el título de Licenciado se exigirá como mínimo.

- a) Para los alumnos de Ciencias Físicas  
Física Teórica II (Mecánica Cuántica) y Trabajos Prácticos de Física Teórica I (Electromagnetismo)
- b) Para los alumnos de Ciencias Químicas
  - b1) Orientación Química-Física  
Física IV (Moderna) para químicos y Trabajos Prácticos de Química-Física III (Química Cuántica)
  - b2) Orientación Química-Orgánica  
Física IV (Moderna) para químicos.

PROGRAMA

I. REVISION DE HERRAMIENTAS MATEMATICAS

- I.1. Algebra lineal  
Algebra vectorial en tres dimensiones. Matrices. Determinantes. Espacios vectoriales complejos N-dimensionales. Cambios de base. El problema de autovalores y autovectores. Funciones de matrices.
- I.2. Funciones ortogonales, autofunciones y operadores.
- I.3. El método variacional  
El principio variacional. El problema variacional lineal

  
Dr. RUBEN H. CONTRERAS  
DIRECTOR INTERINO  
DEPARTAMENTO DE FISICA

Aprobado por Resolución 00512/86

## II. FUNCIÓNES DE ONDA DE MUCHOS ELECTRONES

### II.1. El problema electrónico en las moléculas.

Discusión detallada de la aproximación de núcleos fijos y de la aproximación de Born-Oppenheimer. Principios básicos que rigen las soluciones del problema de autovalores. La elección de funciones aproximantes. El principio de antisimetría o principio de exclusión de Pauli.

### II.2. Orbitales. Determinantes de Slater y funciones de la base.

Spin-orbitales y orbitales espaciales. Productos de Hartree. Determinantes de Slater. La aproximación de Hartree-Fock. Elementos de la base de funciones. Ejemplo: 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.

## III. OPERADORES Y ELEMENTOS DE MATRIZ EN EL PROBLEMA MOLECULAR

### III.1. Operadores y elementos de matriz.

Integrales mono y bi-electrónicas; notación. Ejemplo de los elementos de matriz de  $H_2$  en base mínima. Notación para integrales mono y bi-electrónicas. Reglas generales para el cálculo de los elementos de matriz. Su deducción. Transición de spin-orbitales a orbitales espaciales. Integrales de Coulomb y de intercambio. Interpretación pseudo-clásica de las energías determinantes.

### III.2. Segunda cuantificación

Operadores de creación y destrucción y sus relaciones de anti-conmutación. Operadores moleculares en segunda cuantificación y sus elementos de matriz.

### III.3. Configuraciones spin-adaptadas.

Operadores de spin. Determinantes restringidos y configuraciones spin-adaptadas. Determinantes irrestringidos.

## IV. EL FORMALISMO GENERAL DE HARTREE-FOCK

### IV.1. Las ecuaciones de Hartree-Fock.

Los operadores de Coulomb y de intercambio. El operador de Fock.

### IV.2. Deducción de las ecuaciones de Hartree-Fock.

Variación funcional. Minimización de la energía asociada a una función de onda uni-determinantal. Las ecuaciones canónicas de Hartree-Fock.

### IV.3. Interpretación de las soluciones de las ecuaciones de Hartree-Fock.

Energías orbitales y el teorema de Koopman. El teorema de Brillouin. El hamiltoniano de Hartree-Fock.

## V. LAS ECUACIONES DE ROOTHAAN-HALL PARA SISTEMAS DE CAPA CERRADA

### V.1. Teoría restringida de Hartree-Fock para capa cerrada.

Spin orbitales restringidos. Introducción de un conjunto de funciones de la base. Las ecuaciones de Roothaan. La densidad de carga. Expresión de la matriz de Fock. Ortogonalización de la base. El procedimiento del campo autonconsistente (SCF). Valores esperados y análisis poblacionales.

  
 Dr. RUBEN H. CONTRERAS  
 DIRECTOR INTERINO  
 DEPARTAMENTO DE FISICA

V.2. Teoría cuántica de la valencia y la unión química. Matriz de carga y órdenes de unión y matriz densidad reducida de 1<sup>er</sup> orden. Distintos tipos de análisis poblacionales; definiciones rigurosas. Análisis de Mulliken. Análisis de Armstrong, Perkins y Stewart. Definición cuántica de valencia y de grado de ligadura para moléculas de capa cerrada. Anisotropía. Ejemplos.

V.3. Modelo de cálculo de la molécula de H<sub>2</sub>. La base mínima STO-3G (1s). El cálculo detallado de H<sub>2</sub> en la base STO-3G.

## VI. BASES DE FUNCIONES PARA MOLECULAS POLIATOMICAS

VI.1. Orbitales atómicos.

Definiciones. Funciones hidrogenoides. Orbitales de Slater. Ventajas e inconvenientes de su uso. Algunos resultados.

VI.2. Funciones gaussianas.

Contracciones gaussianas. Criterios para su especificación. Las bases mínimas STO-NG. Las bases de calidad doble zeta: 4-31 G. Las bases polarizadas: 6-31 G y 6-31 G.

VI.3. Algunos ejemplos ilustrativos de cálculos en capa cerrada:

Energías totales. Análisis poblacionales y momentos dipolares.

## VII. FORMALISMO DE HARTREE-FOCK IRRESTRICTO DE CAPA ABIERTA

VII.1. Las ecuaciones de Pople-Nesbet.

Hartree-Fock de capa abierta: spin-orbitales irrestrictos. Introducción de la base: las ecuaciones de Pople-Nesbet. Matrices densidad irrestrictas. Expresión de las matrices de Fock. Solución de las ecuaciones SCF irrestrictas. Ejemplos ilustrativos. El problema de la disociación y su solución irrestricta.

VII.2. Valencia y grados de ligadura en sistemas de capa abierta.

Matriz densidad de capa abierta. Definiciones rigurosas. Carga. Valencia. Grado de ligadura. Valencia libre. Anisotropía. Cálculo de la entropía electrónica. Ejemplos.

## VIII. METODOS QUASI-AB INITIO Y SEMI-EMPIRICOS

VIII.1. Métodos aproximados no-autoconsistentes.

Necesidad de los métodos aproximados. La "catástrofe" de N<sup>4</sup>. El método de Hückel y el método de Hückel extendido (EHT). El método EHT iterativo.

VIII.2. Métodos semi-empíricos autoconsistentes.

La aproximación ZDO. Los métodos CNDO/1 y CNDO/2. Los métodos MINDO/1, MINDO/2 y MINDO/3. Los métodos MNDO y AML. Ejemplos de aplicación.

VIII.3. La aproximación quasi-ab initio.

El método PRDDO de Halgren y Lipscomb.

  
Dr. RUBEN H. CONTRERAS  
DIRECTOR INTERINO  
DEPARTAMENTO DE FISICA

BIBLIOGRAFIA

A.Libros

1. "Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory "  
A.Szabo y N.S. Ostlund  
Macmillan Publishing Co. (1984)
2. "Computational Techniques in Quantum Chemistry and Molecular Physics"  
G. Diercksen, B.T. Sutcliffe y A. Veillard  
NATO Advanced Study Institutes Series. Series C:  
Mathematical and Physical Sciences.  
S. Reidel Publishing Co , (1979)
3. "Modern Theoretical Chemistry" Series
  - a) Vol. 3, "Methods of Electronic Structure Theory", editado por H.F.Schaefer III. (1978)
  - b) Vol. 7, "Semi-empirical Methods of Electronic Structure Calculations. Part A: Techniques", editado por G.A.Segal Plenum Press.(1978)

B. Artículos

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

Firma del Profesor:

*J. Medrano*

Aclaración de Firma: Dr. Jorge A. Medrano

Firma del Director:

*R. Contreras*

Dr. RUBEN H. CONTRERAS  
DIRECTOR INTERINO  
DEPARTAMENTO DE FISICA

11 DIC. 1986