

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DEPARTAMENTO : de Física

ASIGNATURA: ESTRUCTURA DE LA MATERIA ATOMOS Y MOLECULAS

CARRERA/S: Doctorado

ORIENTACION:

PLAN:

CARACTER: Optativo

DURACION DE LA MATERIA: 1(un) cuatrimestre

HORAS DE CLASE: a) Teóricas.....³..... hs. b) Problemas.....²..... hs.
c) Laboratorio..... hs. d) Seminario..... hs.
e) Totales.....⁵..... hs.

I - Funciones de onda de muchos electrones

El problema electrónico en las moléculas. Unidades atómicas. Aproximación de Born-Oppenheimer. El principio de 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. Ejemplo: la molécula de H₂ en el nivel de base mínima. Estados excitados. Energía de correlación e Interacción de Configuraciones.

II - Operadores y elementos de matriz en el problema molecular

Integrales mono y bi-electrónicas. Notación. Ejemplo: molécula de H₂ 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 de aniquilación. Relaciones de anticonmutación. Operadores en segunda cuantificación: elementos de matriz. Configuraciones spin-adaptadas: operadores de spin. Determinantes irrestrictos.

III - Elementos de estructura atómica

Elementos de estructura atómica. Momento angular en átomos de muchos electrones. El Hamiltoniano completo. Interacción spin-orbita. Niveles multipletes en átomos. Radiación de dipolo eléctrico y reglas de selección para átomos de muchos electrones. Estados excitados del átomo de He. Cálculos atómicos. Rotaciones y vibraciones de moléculas diatómicas. Energía rotacional de moléculas. Energía roto-vibracional de moléculas. Momento angular electrónico en moléculas. Transiciones electrónicas moleculares. Cálculos moleculares. Cálculos moleculares de Hartree-Fock.

P.D.

IV- La aproximación de Hartree-Fock

Ecuaciones de Hartree-Fock. Operadores de Coulomb y de Intercambio. El principio variacional. Minimización de la energía asociada a un determinante de Slater. Interpretación de las soluciones de las ecuaciones de Hartree-Fock. Energías orbitales y Teorema de Koopman. Teorema de Brioullin. El hamiltoniano de Hartree-Fock.

IV - Sistemas de Hartree-Fock restringidos de capa cerrada. Ecuaciones de Roothaan- Hall

Estados de Hartree-Fock de capa cerrada. Spin orbitales restringidos. Base de funciones. 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 de expectación y análisis poblacional.

V - Bases de funciones para moléculas poliatómicas

Bases de funciones gaussianas. Contracciones de bases gaussianas para el cálculo de propiedades moleculares. Base STO-3G. Bases de calidad doble zeta. Bases 4-31G y 6-31G . Ejemplos de cálculos con funciones de onda de capa cerrada. Energías totales. Potenciales de ionización. Geometrías de equilibrio. Análisis poblacional. Cargas y momentos dipolares.

VI - Formalismo irrestricto de Hartree-Fock de capa abierta. Ecuaciones de Pople-Nesbet

Spin orbitales irrestrictos. Hartree-Fock de capa abierta. Las ecuaciones de Pople-Nesbet. Densidad de spin. Expresión de la matriz de Fock. Solución de las ecuaciones SCF irrestrictas. Ejemplos ilustrativos.

VII - Métodos quasi-ab-initio y semiempíricos

Método quasi-ab-initio PRDO. Los métodos semiempíricos de Hückel y Hückel extendido. Los métodos semiempíricos autoconsistentes con la aproximación ZDO. Los niveles de aproximación CNDO, INDO y NDDO. Sus parametrizaciones. Aplicaciones.

Bibliografía

- "Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory". A. Szabo y N.S. Ostlund, Mc Millan Publishing Co. (1982).
- "Method of Molecular Quantum Mechanics" . R. McWeeny and B.T. Sutcliffe. Academic Press. New York (1969).
- " Applications of Electronic Structure Theory". Modern Theoretical Chemistry. Vol 4. H.F. Schaefer III (1977).
- " Approximate Molecular Orbital Theory". J.A. Pople and D. L. Beveridge. Mc-Graw Hill, New York (1970).

Firma del Profesor:




Aclaración de Firma:

Dra. Marta B. Ferraro

Dr. Horacio Grinberg

Firma del Director:



Dr. GUILLERMO DUSSEL
DIRECTOR INTERINO
DEPARTAMENTO DE FÍSICA