

Q.I  
1987  
4

DEPARTAMENTO: Química Inorgánica, Analítica y Química Física

ASIGNATURA: Química Física III (Química Cuántica)

CARRERA: Ciencias Químicas

ORIENTACION: Química Física

CARACTER: Obligatorio

DURACION DE LA MATERIA: Cuatrimestral

HORAS DE CLASE: a) Teóricas 4hs.

b) Problemas 6hs.

Total: 10 horas semanales

ASIGNATURAS CORRELATIVAS: Química Física II

PROGRAMA

I- El principio de incerteza. Ecuaciones de Schödinger dependiente e independiente del tiempo. Interpretación física derivada de las funciones de onda. Autofunciones y autovalores. El momento angular de sistemas de una partícula. Problema de fuerzas centrales. Atomo de hidrógeno. Orbitales atómicos.

II- Operadores hermíticos. Expansión en términos de autofunciones. Autofunciones de operadores que conmutan. Paridad. Superposición de estados. Autofunciones del operador posición. Postulados de mecánica cuántica.

III- Métodos aproximados. Principio variacional. Extensión del método variacional. Funciones variacionales lineales. Teoría de perturbaciones para niveles de energía no-degenerados y degenerados. Aplicaciones. Comparación de los métodos variacional y de perturbaciones. Técnicas de teoría de perturbaciones.

IV- Spin electrónica. Principio de Pauli. Determinante de Slater. Aplicaciones de los métodos variacional y de perturbaciones. Momento magnético de spin.

V - Atomos multielectrónicos. Métodos autoconsistente de Hartree-Fock. Orbitales y tabla periódica. Correlación electrónica. Momento angular de átomos multielectrónicos. Interacción spin-órbita.

VI- Simetría molecular. Elementos, operaciones y productos de operaciones de simetría. Grupos puntuales. Representaciones de grupos. Producto directo. Operadores proyección. Aplicaciones.

VII- Aproximación de Born-Oppenheimer- Moléculas diatómicas homo y heteronucleares. Teoría de orbitales moleculares. Teoría de uniones de valencia. Términos electrónicos moleculares. Estructura electrónica de molécula poliatómica. Teoría

80



./.

autoconsistente de orbitales moleculares. Sistemas de base. Energía de correlación. Interacción de configuraciones.

VIII- Métodos semiempíricos de orbitales moleculares. Método de Hückel, aplicaciones, importancia de simetría. Extensión a moléculas heteroatómicas. Método de Hückel extendido. Tratamiento de orbitales moleculares semiempíricos de moléculas no planas. Uso de simetría en problemas de valencia.

IX- Espectroscopía vibracional. Objetivo. Niveles de energía. Espectrógrafos. Transiciones resonantes y no resonantes. Espectroscopía de absorción de infrarrojo y de difusión Raman. Momento dipolar, polarisabilidad, momento dipolar. Reglas de selección particulares, generales y por simetría. Repaso de álgebra lineal. Diagonalización de matrices.

X- Transiciones vibracionales y electrónicas en la aproximación de Born-Oppenheimer. Condiciones de Eckart. Mecánica clásica de las pequeñas oscilaciones. Constantes de fuerza, autovalores. Coordenadas normales, modos normales (aproximación armónica). Ecuación de Schrödinger para  $3n-6$  osciladores. Anarmonicidad: sobretonos y bandas de combinación.

XI- Espectroscopía de rotación pura. Intensidades y reglas de selección para el rotor rígido. Rotores poliatómicos. Clasificación. Reglas de selección. Momento de inercia. Tensor de inercia. Pesos estadísticos del núcleo. Vibración-rotación. Contornos de bandas.

XII- Tratamiento GF de Wilson. Significado del vector  $s_i$ . Determinación de los elementos de la matriz G. Moléculas de agua. Fórmulas de Decius. Utilización de las propiedades de simetría: Actividad en el infrarrojo y en Raman. Factoro. de la ecuación secular. Coordenadas de simetría. Campos de fuerza. Solución de la ecuación secular. Regla del producto.

XIII- Frecuencias del grupo funcional y asignación de bandas. Matriz. Distribución porcentual de energía potencial en coordenadas internas. Norma de G. Relaciones de la constante de fuerza con las constantes de distorsión centrífuga y con las constantes de Coriolis.

XIV- Computación y aplicaciones. Método de ortogonalización de Schmidt. Cálculo de autovalores y autovectores. Método de Hückel. Vibraciones de la molécula de agua.

#### BIBLIOGRAFIA

- I.N. Levine, Quantum Chemistry, Allyn and Bacon, 2nd. Ed. 1974  
J.P. Lowe, Quantum Chemistry. Academic Press, 1978  
F.A. Cotton, Chemical Applications of Group Theory, Wiley, 2nd. Ed. 1971  
D.S. Urch, Orbitales and Symmetry, The Mac Millan Press Ltd., 1970  
C.A. Coulson., Valence. Oxford Univ. Press. 2nd. Ed. 1961  
J.N. Murrell, S.F.A. Kettle and J.M. Tedder, Valence Theory, Wiley, 1970  
H. Eyring, J. Walter and G.E. Kimball, Quantum Chemistry, Wiley, 1967  
L. Pauling and E.B. Wilson, Introduction to Quantum Mechanics, Mc Graw-Hill, 1935  
J.A. Pople and D.L. Beveridge, Approximate Molecular Orbital Theory, Mac Graw-Hill 1970  
H.F. Schaeffer, The Electronic Structure of Atoms and Molecules, Addison Wesley, 1972  
J.A. Salthouse and M.J. Ware, Point Group Character Tables and Related Data, Cambridge Univ. Press, 1972  
A. Messiah, Quantum Mechanics, Vol. 1 and 2, North Hilland, 1961  
P.A.M. Dirac, The Principles of Quantum Mechanics, Oxford Carendon Press, 1962



././.

L.D. Landau and E.M. Lifshitz, Quantum Mechanics, Pergamon Press, 1959

K. Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, John Wiley and Sons Inc. N.Y. 1963

M. Davies, Infrared Spectroscopy and Molecular Structure, Elsevier Pub. Co. 1963

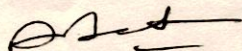
P. Gans, Vibrating Molecules, An Introduction to the interpretation of Infrared and Raman Spectra, Chapman and Hall Ltd., 1971

E.B. Wilson, J.C. Decius and P.C. Cross, Molecular Vibrations, Mc Graw Hill, 1955

W.G. Laidlaw Introduction to Quantum concepts in Spectroscopy, Mc Graw Hill Co. 1970

Raman Spectroscopy of Gases and Liquids, A. Weber, Springer-Verlag Berlin, 1979

Fecha: 30 DIC. 1986



Firma Profesor:

Firma Director:



Dra. A. Batana

Aclaración Firma:

Dr. ROBERTO J. FERNANDEZ PRINI  
Aclaración Firma: Director Interino  
Dts. Qc'a. Inorg. Anal. y Qc a. Fís.

Dra. O.B. de Mandirola