8 91

1989

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

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 térmicos 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 electrónico. 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 poliatómicas. Teoría

Aprobado por Resolución CD 902/89

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 nucleo.Vibración-rotación.Contornos de bandas.

XII- Tratamiento GF de Wilson.Significado del vector s_{ti}.Determinación de los elementos de la matriz G. Molécular del agua.Fórmulas de Decius.Utilización de las propiedades de simetría:Actividad en el infrarrojo y en Raman. Factoreo 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.Metodo 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 MacMillan 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, McGraw-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. 1and 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, McGraw 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:

Firma Profesor:

Dra. A. Batana

Aclaración firma:

Dra. O. B. de Mandirola

Dr. ROBERTO J. FERNANDEZ PRIN
Director Interino
Dto. Qca. Inorg. Anal. y Qca. Fís.