

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DEPARTAMENTO: QUIMICA INORGANICA, ANALITICA Y QUIMICA FISICA

CARRERA: Doctorado

ORIENTACION: ---

2do. CUATRIMESTRE: AÑO 2006

CODIGO DE CARRERA: 51

MATERIA: Química Cuántica

CODIGO: 5072

PUNTAJE: 5

PLAN DE ESTUDIO: ---

CARACTER DE LA MATERIA: ---

DURACION: cuatrimestral

HORAS DE CLASE SEMANAL:

* Seminarios teóricos-prácticos: 10 hs.

TOTAL: 10 hs.

CARGA HORARIA TOTAL: 160

ASIGNATURAS CORRELATIVAS: ---

FORMA DE EVALUACION: 2 (dos) parciales y examen final.

PROGRAMA ANALITICO:

1) FUNDAMENTOS DE LA MECANICA CUANTICA.

Nociones de espacios vectoriales. Espacio de estados. Operadores lineales. Operadores hermíticos y observables. Autoestados y autovalores. Conmutadores. Principio de incerteza. Operador paridad. Operadores unitarios. Notación de Dirac. Postulados de la Mecánica Cuántica. Reglas de cuantización. Relación entre probabilidad y amplitud. Interferencia cuántica. Propiedades de la ecuación de Schrödinger. Estados estacionarios y sistemas conservativos. Operador evolución y dinámica de funciones de onda. Matriz densidad y estadística cuántica.

2) APLICACIONES A SISTEMAS SENCILLOS.

Sistemas de dos niveles. Matrices de Pauli. Oscilador armónico. Operadores de creación y destrucción. Aplicaciones a fonones y fotones. Algebra del momento angular. Propiedades. Partícula en un potencial central. Sistemas hidrogenoides. Espin electrónico. Adición de momentos angulares. Coeficientes de Clebsch-Gordan. Teoría de perturbaciones independiente del tiempo. Método variacional. Aplicaciones a autoestados degenerados y no degenerados. Ejemplos simples: efectos Zeeman y Stark. Perturbaciones dependientes del tiempo. Interacción de una partícula con la radiación electromagnética. Fórmula de Rabi.

./

3) LA APROXIMACION DE HARTREE-FOCK.

La aproximación de Hartree-Fock. Operadores de Coulomb y de intercambio. El operador de Fock. Derivación de las ecuaciones de Hartree-Fock. Sistemas de partículas idénticas. Principio de Pauli y simetrización. Determinantes de Slater. Las ecuaciones canónicas de Hartree-Fock. Energías orbitales y el teorema de Koopmans. Utilización de funciones de base. Ecuaciones de Roothaan para el caso de moléculas de capa cerrada. El procedimiento de campo autoconsistente. Implementaciones computacionales. Ejemplos. Valores medios, análisis de orbitales moleculares y poblacionales. Funciones de base: funciones contraídas. Bases minimales. Funciones de polarización.

Métodos semiempíricos de orbitales moleculares. Reseña: métodos PPP, Hückel, CNDO, INDO. Hamiltonianos MNDO, MINDO, AM1 y PM3. Implementaciones computacionales. Ejemplos de cálculo en moléculas y sólidos. Sistemas de capa abierta. Ecuaciones de Pople-Nesbet. Cálculos no restringidos de Hartree-Fock. Casos ilustrativos: energías totales, geometrías de equilibrio, modos normales de vibración, potenciales de ionización, estados excitados.

4) LA CORRELACION ELECTRONICA.

Funciones de onda multiconfiguracionales. Método de interacción de configuraciones (CI). Métodos de campo autoconsistente multiconfiguracionales (MCSCF) y de funciones de onda de valencia generalizadas. Métodos perturbativos. Teoría perturbacional de Moller-Plesset. Implementaciones computacionales. Aplicaciones a geometrías de equilibrio, potenciales de ionización y estados excitados. Teoría de los funcionales de la densidad. Implementaciones con funciones localizadas y con funciones de onda planas. Implementaciones computacionales. Aplicaciones a determinación de geometrías de equilibrio, modos normales de vibración y potenciales de ionización. Análisis de orbitales moleculares y poblacionales.

5) SIMETRIA MOLECULAR.

Elementos, operaciones y productos de operaciones de simetría. Grupos puntuales. Representaciones de grupos. Producto directo. Operador proyección. Aplicaciones.

6) TRANSICIONES MOLECULARES.

Rotaciones moleculares. Reglas de selección rotacionales. Estadística nuclear. Vibraciones moleculares. Espectro rotovibracional de moléculas diatómicas. Vibraciones de moléculas poliatómicas. Aplicaciones de la teoría de grupos. Anarmonicidades. Fuerzas de Coriolis. Espectro electrónico de moléculas poliatómicas. Cromóforos. Transiciones vibrónicamente permitidas. Transiciones singulete-triplete. Decaimiento de la excitación. Conservación de la simetría orbital.

7) PROPIEDADES ELECTRICAS Y MAGNETICAS DE MOLECULAS.

Polarización eléctrica. Índice de refracción. Actividad óptica. Susceptibilidad magnética. Densidad de corriente diamagnética y paramagnética. Constantes de apantallamiento. Apantallamiento por grupos vecinos. Transferencia de carga.

//..

..//

Bibliografía:

- * Quantum Chemistry; I.Levine; Allyn and Bacon, 2a. Ed. 1974.
- * Modern Quantum Chemistry; A.Szabo y N.S.Ostlund; Mc.Graw Hill, 1989.
- * Molecular Quantum Mechanics; P.W.Atkins; 2a. Ed., Oxford University Press, 1988.
- * Approximate Molecular Orbital Theory; J.A.Pople y D.L.Beveridge; Mc.Graw Hill, 1970.
- * Ab-initio Molecular Orbital Theory; W.J.Hehre, L.Radom, P.Schleyer y J.Pople; Wiley, 1986.
- * Density Functional Theory of Atoms and Molecules; R.G.Parr y W.Yang; Oxford University Press, 1989.
- * Quantum Mechanics; A. Messiah; North Holland, 1961.
- * The principles of Quantum Mechanics; P.A. Dirac; 1962.
- * Quantum Mechanics; L.Schiff; McGraw Hill, 1968.
- * Quantum Mechanics; E. Merzbacher; Wiley, 1970.
- * Quantum Mechanics; C. Cohen-Tannoudji, B. Diu y F. Laloe; J.Wiley, 1977.
- * Quantum Mechanics. Non relativistic theory; L.D.Landau y El Lifschitz; Pergamon, 1965.

Dr. Daniel Laría